

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Ana Rita Claro Pereira

Mestrado em Geologia Económica

Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:

Professor Doutor Mário Abel Carreira Gonçalves

Professor Doutor José António Paulo Mirão

2019

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Ana Rita Claro Pereira

Mestrado em Geologia Económica

Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:

Professor Doutor Mário Abel Carreira Gonçalves

Professor Doutor José António Paulo Mirão

2019

Agradecimentos

A realização desta dissertação apenas foi possível graças ao apoio de diversas pessoas que dedicaram parte do seu tempo a ensinar-me e a ajudar-me. Em primeiro lugar gostaria de agradecer à EMEPC e ao Professor Doutor Pedro Madureira, por me terem fornecido amostras de crostas de Fe-Mn bem como diversos dados que permitiram complementar esta tese.

Em seguida gostaria de agradecer aos meus orientadores, ao Professor Doutor José Mirão por todo o apoio que me deu e ao Professor Doutor Mário Gonçalves por toda a orientação e dedicação demonstrados ao longo destes dois anos. À Doutora Patrícia Moita por me ter ajudado no manuseamento e aquisição de dados no SEM e ao Doutor Pedro Barrulas por me ter ajudado no mapeamento por LA-ICP-MS. Ao Doutor Pedro Rodrigues na aquisição de dados de química mineral e à Doutora Cyntia Mourão pela realização de superfícies polidas e de lâminas delgadas, e pela preocupação demonstrada ao longo destes dois anos. Ao Doutor José Santos e Mestre Sara Ribeiro, do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro, pela recolha dos dados isotópicos das crostas de Fe-Mn.

Gostaria de agradecer, também, às pessoas com quem partilhei diversos momentos e que de alguma formam tornaram estes últimos 2 anos melhores. Às meninas da Faixa, Linda Viduedo, Filipa Luz e Gabriella Carpinteira por todas as discussões, apoio, carinho e amizade (e pelos bolos da Linda ao longo do mestrado!); vocês tornaram estes dois anos muito mais divertidos. Ao Eduardo Jorge (Panda) por todas as discussões sobre as crostas e por todo o apoio, ao Ivo Martins por todas as gargalhadas, ao André Santos por toda a preocupação e apoio, ao Diogo Ribeiro por todos os momentos musicais na sala 65, ao Zé Roseiro por me ter aturado e pelo apoio em Évora, ao Miguel Teixeira por sempre encontrar um lado divertido em todos os momentos e à Catarina Carvalho por toda a paciência e incentivo. À Joana Araújo pela sua amizade e por termos partilhado o percurso das nossas teses, e à sua família por todo o apoio que me deram no tempo que estive em Évora. Também gostaria de agradecer à Andreia Ginja, Sara Mata, Ruben Duque, André Almeida, Maria Dias e Marcelo Silva por todo o apoio e amizade ao longo destes últimos anos.

Ao Filipe Ribeiro pela ENORME paciência, discussões, carinho e por todo o apoio que sempre me deste em todos os momentos.

Por fim, mas não menos importante, um enorme obrigado aos meus pais, irmão, tia Ana e avós por todo o apoio e compreensão ao longo destes 2 anos, e por sempre me incentivarem e terem proporcionado estudar aquilo que gosto.

Resumo

As crostas hidrogenéticas de Fe-Mn (crostas de Fe-Mn) formam-se no fundo do mar e apresentam concentrações elevadas em diversos metais com interesse económico, como é o caso do Co, Ni e dos elementos do grupo das terras raras. As crostas de Fe-Mn que apresentam maiores enriquecimentos em Mn, Ni e Co formam-se no oceano Pacífico. Por outro lado, as crostas que se formam no oceano Atlântico, por norma, apresentam maiores enriquecimentos em Fe e em elementos do grupo das terras raras (REE), devido ao elevado acarreo terrígeno pelos rios e poeiras do Sahara, a terem taxas de crescimento superiores às observadas no oceano Pacífico e por o oceano Atlântico apresentar zonas de oxigénio mínimo pouco anóxicas (20-40 $\mu\text{mol/kg}$ de oxigénio). Contudo, alguns autores demonstraram que as crostas de Fe-Mn presentes no oceano Atlântico também apresentam elevado potencial, semelhante às crostas de Fe-Mn presentes no Pacífico.

Durante a campanha realizada em 2007 pela EMEPC (EMEPC/Açores/G3/2007) ao Atlântico NE, foram recolhidas diversas amostras de crostas de Fe-Mn perto da Zona de Fractura Este dos Açores (ZFEA) e dos montes submarinos Atlantis, Plato, Small Hyeres e Great Meteor. Estudos preliminares mostraram que as crostas de Fe-Mn têm concentrações de Fe e Mn semelhantes à média para o oceano Atlântico, e concentrações de Co semelhantes à média para o oceano Pacífico. Com o intuito de complementar os resultados anteriormente obtidos, foram estudadas 11 amostras de crostas de Fe-Mn destas regiões. Este estudo consistiu na caracterização petrográfica detalhada das 11 amostras, mapeamentos por SEM e LA-ICP-MS, e análises pontuais de microsonda electrónica. O estudo geoquímico das amostras demonstrou que são essencialmente constituídas por Fe e Mn, apresentando concentrações médias de Co e Ni que podem chegar aos 1.57 e 0.60 wt%, respectivamente. Os REE analisados foram La, Ce, Nd e Yb, ocorrendo o Ce em maiores concentrações, com médias que podem chegar aos 0.26 wt%. As amostras em estudo foram todas classificadas como sendo de origem hidrogenéticas, contudo o seu ambiente de formação pode variar de local para local. As amostras recolhidas na ZFEA e no monte Atlantis formaram-se num ambiente típico das crostas de margem continental, enquanto que as amostras recolhidas nos montes Small Hyeres e Great Meteor tendem a apresentar ambiente de formação misto de margem continental e de oceano aberto. Por fim, a maioria das amostras recolhidas no monte Plato formam-se num ambiente de oceano aberto. Comparando com outros montes e bancos presentes no Atlântico NE, onde foram recolhidas crostas de Fe-Mn, verifica-se que os montes Small Hyeres, Great Meteor, Plato e Nameless tendem a apresentar concentrações de Co e de Ni comparáveis com a média do oceano Atlântico e, como tal, seriam os locais mais propícios para futura prospecção. Comparando com os depósitos terrestres, as crostas presentes nos montes Small Hyeres, Great Meteor, Plato e Nameless apresentam teores elevados de Co mas baixa tonelagem.

Palavras-Chave: Crostas de Fe-Mn hidrogenéticas; Ambiente de margem continental; NE Atlântico; montes submarinos Atlantis, Plato, Great Meteor e Small Hyeres; Zona de Fractura Este dos Açores

Abstract

Hydrogenetic Ferromanganese crusts (Fe-Mn crusts) form on the oceans floors and show high concentrations in several metals with economic interest, such as Co, Ni and Rare Earth Elements (REE). Fe-Mn crusts with the highest concentration in Mn, Ni and Co form in the Pacific Ocean. On the other hand, the Fe-Mn crusts formed in Atlantic Ocean, show variably higher concentration in Fe and REE, due to high input of terrigenous materials from rivers and Saharan dust, high growth rate, the oxygen-minimum zone have high oxygen content (20-40 $\mu\text{mol/kg}$) and often have associated an hydrothermal component. However, some authors showed that Fe-Mn crusts from the Atlantic Ocean also have high economic potential, similar to the Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean.

During the 2007 EMEPC survey (EMEPC/Açores/G3/2007) in the NE Atlantic Ocean, several samples of Fe-Mn crusts were collected near de East Azores Fracture Zone (EAFZ) and the Atlantis, Plato, Small Hyeres and Great Meteor seamounts. Preliminary studies showed that these Fe-Mn crusts have similar Fe and Mn concentration than the average for the Atlantic Ocean, and Co concentration is similar to the average for the Pacific Ocean. In order to complement the results, previously collected, 11 samples of Fe-Mn crusts from these regions were studied. The study consisted of detailed petrographic characterization of 11 samples, SEM and LA-ICP-MS mapping and microprobe analysis. Geochemical study showed that the major elements present in Fe-Mn crusts are Fe and Mn and maximum averaged concentrations of Co and Ni of 1.57 and 0.60 wt%, respectively. The REE analysed were La, Ce, Nd and Yb, and Ce has the highest concentrations with maximum averaged of 0.26 wt%. All studies samples were classified as hydrogenetic origin, however they formation environment may vary from site to site. The samples from EAFZ and Atlantis seamount were formed in a typical continental margin environment, whereas samples from Small Hyeres and Great Meteor form in a mixed open-ocean and continental margin environment. Most samples from Plato seamount were classify as open-ocean environment. Comparing with the remaining seamounts and banks in the NE Atlantic Ocean, where Fe-Mn crusts were collected, only Small Hyeres, Great Meteor, Plato and Nameless seamounts show Co and Ni concentrations similar to the averaged for Atlantic Ocean and so the Small Hyeres, Great Meteor, Plato seamounts would be the most favorable places for future exploration. Comparing with land deposits, the Fe-Mn crusts from Small Hyeres, Great Meteor and Plato seamounts show high grades of Co but low tonnage.

Keywords: hydrogenetic Fe-Mn crusts; Continental margin environment; NE Atlantic; Atlantis, Plato, Great Meteor and Small Hyeres seamounts; East Azores Fracture Zone

Índice

Agradecimentos	I
Abstract	III
Lista de figuras	VI
Lista de tabelas	IX
Lista de Abreviaturas.....	X
I. Introdução	1
II. Enquadramento.....	3
II.1 Distribuição e descrição das crostas de Fe-Mn.....	3
II.2. Génese.....	6
II. 3 Método de datação das crostas.....	8
II.4. Estudos Paleoclimáticos e Paleoceanográficos.....	8
II.5. Interesse económico e exploração	10
II.5.1 Interesse económico.....	10
II.5.2 Prospeção/exploração.....	11
II.6 Questões Ambientais	12
II.7 Localização das Amostras	13
II.8 Enquadramento Geológico	13
III. Metodologia	15
III.1 Petrografia e Processamento das amostras	15
III.2 Microscópio Electrónico de Varrimento (VP-SEM-EDS).....	16
III.3 Espectrómetro de massa acoplado com sistema de <i>Laser ablation</i> (LA-ICP-MS)	16
III.4 Microsonda	17
III.5 Processamento de Dados Analíticos	17
III.5.1 Média Móvel.....	17
III.5.2 Datação das crostas.....	18
III.5.3 Métodos gráficos para a origem dos metais	19
IV. Caracterização Petrográfica	20
IV. 1 Microscopia Óptica	20
IV.2 SEM.....	22
IV.3 Mapeamento por LA-ICP-MS.....	27
V. Caracterização Geoquímica	34
V.1. Geoquímica	34
V.2 Variação da composição química ao longo da crosta.....	37
V.3 Associações entre elementos	41
V.3.1 Matriz de Correlação	41
V.3.2 Análise em Componentes Principais.....	43

V.4 Origem dos metais	47
V.5 Datação	48
VI. Discussão.....	51
VI.1 Crostas enriquecidas em Co.....	51
VI.2 Variações isotópicas de Nd da amostra D38-008.....	58
VI.3 Avaliação Preliminar do Potencial da área em estudo	59
VII. Conclusão	62
VIII. Bibliografia	64
IX-Anexos.....	69
Anexos 1 Valores de Máximos e de Mínimos.....	69
Anexos 2 Matrizes de correlação obtidas para cada local em estudo	70
Anexos 3 Análise de Componentes principais por local em estudo	75
Anexos 4 Condições Analíticas utilizadas na Microsonda Electrónica.....	76
Anexo 5 Valores médios das Análises de Microsonda Electrónica e respectivos limites de detecção	77
Anexo 6 Valores médios de Fe, Mn, Co e Ni dos diversos montes e bancos do sector NE do Atlântico	80

Lista de figuras

Figura II.1 Distribuição de algumas mineralizações de Sulfuretos Polimetálicos, Crostas e Nódulos de Fe-Mn no sector Norte do Atlântico; a zona em estudo está marcada pelo quadrado amarelo e as bolas a verde são a localização da recolha das amostras em estudo; linhas batimétricas dos 50 aos 5000m, num intervalo de 50 em 50 m, os domínios de azul mais claro estão a menores profundidades; coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 48°29'21''N, -78°33'57''O, canto inferior esq.: 3°16'26''N, -78°33'57''O; canto superior dir.: 48°29'21''N, 14°51'43''O; canto inferior dir.: 3°16'26''N, 14°51'43''O; mapa e coordenadas adaptados de <i>European Atlas of the Seas</i> (EMODnet).....	3
Figura II.2 Representação do Modelo Químico de Coloides que descreve a formação das crostas de Fe-Mn hidrogenéticas; Adaptado de Koschinsky <i>et al.</i> , (1995).	7
Figura II.3 Localização da amostragem das crostas de Fe-Mn no oceano Atlântico NE; coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 40°48'48''N, 39°57'18''O, canto inferior esq.: 29°01'48''N, 39°57'18''O; canto superior dir.: 40°48'48''N, 17°02'11''O; canto inferior dir.: 29°01'48''N, 17°02'11''O; mapa e coordenadas adaptados de: mapa batimétrico de GEBCO in EMODnet, Batimetria.	13
Figura III.1 Superfícies Polidas de Crostas de Fe-Mn em estudo.	15
Figura III.2 Perfis realizados no LA-ICP-MS para o mapeamento (amostra D6-05); os perfis foram realizados de topo para base e da direita para a esquerda, ou seja, o perfil 1 corresponde à linha azul mais à direita da imagem tirada em lupa binocular, ampl. 1x.	17
Figura IV.1 Fotomicrografias de exemplos texturais observados nas superfícies polidas, em luz reflectida e polaróides //: (A) textura heterógenea presente na amostra D37-06 b (objectiva: 10x); (B) textura colunar presente na amostra D6-22, onde é possível observar a transição vertical de uma zona de maior porosidade para uma zona de menor porosidade (objectiva:5x); (C) transição de textura “micronodular” para colunar presente na amostra D6-22 (objectiva:5x); (D) textura “micronodular” pouco insipiente no topo da amostra D22-005 (objectiva:5x); (E) transição lateral de textura colunar com pouca porosidade para textura colunar e heterógenea com porosidade elevada, presente na amostra D26-001, (objectiva:5x); (F) textura laminar presente na amostra D38-003 (objectiva:20x); (G) textura maciça presente no topo da amostra D26-001 (objectiva:10x; G1) e presente no topo da amostra D37-06 b (objectiva:10x; G2).....	21
Figura IV.2 Mapeamento por SEM de um bioclasto presente no topo da amostra D26-004; a figura no canto superior esquerdo e a do lado são imagens de backscatter e as restantes aos elementos e combinações de elementos de maior relevância.....	22
Figura IV.3 Mapas composicionais realizados no EDS do SEM. A primeira imagem corresponde à backscatter e as restantes às concentrações de elementos ou sua combinação, de maior relevância: A, B e C pormenor dos leitos de maior reflectância enriquecidos em Fe; o mapa A e B realizados na amostra D26-004, ambos na base da amostra; mapa C realizado na amostra D38-003, junto à base; D, E e F pormenor do precipitados ricos em Ca; mapa D e perfil E realizados na amostra D37-06 b (o perfil foi realizado a meio da amostra) e F na amostra D38-008 no topo da amostra.....	23
Figura IV.4 Mapas realizados no SEM. A primeira imagem corresponde à imagem de backscatter e as restantes às concentrações de elementos ou sua combinação, de maior relevância; A- textura botrioidal na base da amostra D38-003; B- enriquecimento em Fe junto da fronteira da estrutura “micronodular”, mapeamento realizado no topo da amostra D22-005.	25
Figura IV.5 Imagem de backscatter retirada no SEM que mostra a presença de uma porção da crosta com textura distinta da restante; concentrações adquiridas por análise pontuais de LA-ICP-MS (wt%); figura pertence ao topo da amostra D37-06 b	26
Figura IV.6 A Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras da ZEFA; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valores mais altos.	29

Figura IV.6 B Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras do monte Atlantis e Great Meteor; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valores mais altos.	30
Figura IV.6 C Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras do monte Small Hyeres e D37-06 b; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valores mais altos.	31
Figura IV.6 D Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras D38-02 e D38-003; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valores mais altos.	32
Figura IV.6 E Mapeamento por LA-ICP-MS de secções da amostra D38-008; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valores mais altos.	33
Figura V.1 Projectão das razões amostras/ PAAS (<i>Post-Archean Australian Shales</i>) que evidencia a anomalia positiva de Ce.	35
Figura V.2 A Variação química ao longo das amostras da ZFEA, do monte Atlantis e da D22-002; rectângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e rectângulos verdes representam zonas de descontinuidade física.	38
Figura V.2. B Variação química ao longo das amostras D22-005, do monte Small Hyeres e da D37-06 b; rectângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e rectângulos verdes representam zonas de descontinuidade física.	39
Figura V.2 C Variação química ao longo das amostras do monte Plato; rectângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e rectângulos verdes representam zonas de descontinuidade física.	40
Figura V.3 A Gráficos da Análise de Componente Principal para as amostras da ZFEA, monte Atlantis e Great Meteor e D26-001; vector para cada elemento está representado pela linha azul.	45
Figura V.3 B Gráficos da Análise de Componente Principal as amostras D26-004 e do monte Plato; vector para cada elemento está representado pela linha azul.	46
Figura V.4 A1 e A2- Diagrama triangular definido por Bonatti <i>et al.</i> , (1972 in Conceição, 2013); B1 e B2- Gráfico binário definido por Bau <i>et al.</i> , 2014; os gráficos A1 e B1 projectam os valores médios obtidos para cada uma das amostras e os gráficos A2 e B2 projectam os resultados obtidos com base na média móvel dos nove perfis definidos em Figura III.2. Em todos os gráficos o campo A define as amostras com origem diagenética, o campo B as amostras com origem hidrográfica e o campo C as amostras com origem hidrotermal.	47
Figura V.5 Projectão dos valores isotópico de Nd recolhidos na amostra D38-008; no mesmo gráfico também estão projectadas as barras de erro associadas a cada valor.	50
Figura VI.1 A- Fotomicrografia da textura colunar presente na amostra D6-22; B1 e B2- Imagem 3D dos 16 pilares individuais que constituem a crosta 83-21 B, demonstrando a complexidade que estas texturas podem apresentar (imagens retiradas de Yeo <i>et al.</i> , 2018).	52
Figura VI.2 Diagrama triangular adaptado de Bonatti <i>et al.</i> , (1972 in Conceição, 2013) onde foram projectadas as médias móveis dos 9 perfis definidos na Figura III.2. Em todos os gráficos o campo A define as amostras com origem diagenética, o campo B as amostras com origem hidrográfica e o campo C as amostras com origem hidrotermal.	53

Figura VI.3 Projeção dos teores médios de Co vs Ni em diversos montes do NE Atlântico; a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños <i>et al.</i> , 2013; d) Marino <i>et al.</i> , 2016; valores médios das rectas a preto e a vermelho de Hein e Koschinsky, 2014.	54
Figura VI.4 Distribuição de montes e bancos no oceano Atlântico onde foram recolhidas crostas de Fe-Mn, bem como os respectivos teores médios de Fe, Mn, Co e Ni; dados utilizados são os valores adquiridos neste trabalho, de Conceição (2013), de Muiños <i>et al.</i> , (2013) e de Marino <i>et al.</i> , (2016); coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 41°45'22''N, 34°58'59''O, canto inferior esq.: 22°25'13''N, 34°58'59''O; canto superior dir.: 41°45'22''N, 3°45'36''O; canto inferior dir.: 22°25'13''N, 3°45'36''O; mapa e coordenadas adaptados de EMODnet, GEBCO bathymetry basemap	56
Figura VI.5 Projeção dos teores de Co (wt%) e Ni (wt%) em função da profundidade a que as amostras foram recolhida (A1 e A2); Projeção dos teores de Co (wt%) e de Ni (wt%) em cada amostra vs a taxa de crescimento (B1 e B2); a linha a preto representa a concentração média desse elemento no oceano Atlântico e a linha a vermelho a concentração média desse elemento no oceano Pacífico (Hein e Koschinsky, 2014); a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños <i>et al.</i> , 2013; d) Marino <i>et al.</i> , 2016.	57
Figura VI.6 Variação isotópica de duas amostras recolhidas no Atlântico NE; D38-008 amostra em estudo do monte Plato e datada com métodos empíricos de Manheim e Lane-Bostwick (1988) e de Puteanus e Halbach (1988); 121DK do monte Tropic datada com isótopo de ¹⁰ Be de Koschinsky <i>et al.</i> , (1996 in Abouchami <i>et al.</i> , 1998; Abouchami <i>et al.</i> , 1998).	59
Figura IX 1 Gráfico de análise de componentes principais por local em estudo.	75

Lista de tabelas

Tabela II.1 Valores médios de crostas de Fe-Mn nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico (adaptado de Hein e Koschinsky, 2014).	5
Tabela III.1 Referência das amostras em estudo e método analíticos a que foram sujeitas	16
Tabela III.2 Valores de PAAS adaptados de Taylor e McLennan (1985 <i>in</i> McLennan, 1989).	19
Tabela V.1 Estatística descritiva dos resultados de geoquímica mineral obtidos para cada local em estudo; Med.- mediana, σ - Desvio-Padrão; no monte Plato separou-se a amostra recolhida a menores profundidades das restantes, * valores médios retirados de Hein e Koschinsky, 2014.	36
Tabela V.2 Matriz de correlação elementar geral.....	42
Tabela V.3 Resultados obtidos para as taxas de crescimento e respectiva idade mínima da crosta de Fe-Mn. Os valores aqui apresentados foram obtidos com base na concentração média total de Co, Fe e Mn de cada amostra.	48
Tabela V.4 Dados isotópicos obtidos ao longo da amostra D38-008 com a respetiva idade para cada intervalo, obtida com o método empírico de ¹ Manheim e Lane-Bostwick (1988) e de ² Puteanus e Halbach (1988).	50
Tabela VI.1 Cálculo da área passível de ser explorada em cada monte; estimativa da área necessária para produção anual 1 milhão de toneladas e o total de área explorada ao fim de 20 anos, admitindo que a densidade média das crostas é 1.95 g/cm ³ (Hein et al., 2009).	60
Tabela VI.2 Teores médios de Co e Ni para cada monte. As amostras utilizadas no monte Great Meteor foram: D22-002, D22-005, D22-007*, D22-008* e D23-005*, no monte Small Hyeres: D26-001 e D26-004 e no monte Plato: D37-06 b, D37A-007*, D37A-008*, D38-02, D38-003, D38-004*, D38-007* e D38-008; * valores retirados de Conceição (2013).	60
Tabela VI.3 Tonelagens calculadas para cada monte considerando os teores e áreas acima referidos.	60
Tabela IX. 1- Tabela com valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) de cada elemento para cada local em estudo.....	69
Tabela IX.2 Matriz de correlação para a Zona de Fractura Este dos Açores (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.....	70
Tabela IX.3 Matriz de correlação para o monte Atlantis (n=1), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.	71
Tabela IX.4 Matriz de correlação para o monte Great Meteor (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.	72
Tabela IX.5 Matriz de correlação para o monte Small Hyeres (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.	73
Tabela IX.6 Matriz de correlação para o monte Plato (n=4), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.	74
Tabela IX.7 Condições analíticas utilizadas nas análises pontuais de Microsonda Electrónica realizadas em cinco amostras de crostas de Fe-Mn.....	76
Tabela IX.8 Amostra D6-22: Valores médios dos perfis 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; R1 e R2 correspondem a 6 análises pontuais realizadas nas duas colunas mais enriquecidas em Mn, Co e Ni, sendo que neste caso as análises foram realizadas de base para topo; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).	77
Tabela IX.9 Esquerda: Amostra D26-004: Valores médios dos perfis 2, 9, 16, 23, 30, 37, 44 e 50 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.); Direita: Amostra D37-06 b: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).	78
Tabela IX.10 Esquerda: Amostra D38-02: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.). Direita: Amostra D38-003: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21 e 28 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).	79

Tabela IX.11 Valores médios de Fe, Mn, Co e Ni de diversos montes e bancos do NE Atlântico; a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños *et al.*, 2013; d) Marino *et al.*, 2016.
..... 80

Lista de Abreviaturas

Geologia	
N	Norte
E	Este
O	Oeste
NO	Noroeste
NE	Nordeste
SE	Sudeste
ESE	És- sudeste
ONO	Oés-Noroeste
ZFEA	Zona de Fractura Este dos Açores
CMA	Crista Média Atlântica
CFA	Fluorapatite com carbonato
Ma	Milhões de anos
REE	Elementos do Grupo das Terras Raras
SMP	Sulfuretos Maciços Polimetálicos
VMS	Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos
Métodos Analíticos	
SEM	Microscópio Electrónico de Varrimento
LA-ICP-MS	Espectrómetro de massa acoplado com sistema de <i>laser ablation</i>
Grandezas e diversos	
mm	Milímetro
cm	Centímetro
m	Metro
km	Quilómetro
wt%	Peso Percentagem
t	Tonelada
<i>Et al</i>	<i>Et alia</i> (entre outros)
<i>e.g.</i>	<i>Exemplo gratia</i> (por exemplo)
EMEPC	Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Portuguesa
ZOM	Zona de Oxigénio Mínimo

I. Introdução

A procura crescente nos mercados de matérias primas minerais tem conduzido à demanda/exploração de jazigos com menores teores e a maiores profundidades, os quais apresentam frequentemente dificuldades técnicas de extracção. Em consequência, tem possibilitado o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que permitem reciclar os metais de forma mais eficiente bem como a exploração dos recursos ditos “não convencionais”, como por exemplo os recursos polimetálicos nos fundos marinhos. Estas mineralizações (nódulos e crostas de ferro e manganês e sulfuretos maciços polimetálicos), contêm quantidades significativas de diversos metais essenciais ao desenvolvimento tecnológico, em especial das tecnologias utilizadas na produção das energias renováveis, como por exemplo o Co, Ni, elementos do grupo das terras raras (REE), entre outros (Hein *et al.*, 2013).

Os recursos polimetálicos submarinos formam-se em diferentes contextos físicos e químicos, conferindo-lhes enriquecimentos em metais distintos. Os oxi-hidróxidos de Fe-Mn que normalmente constituem estas mineralizações podem ser classificados como: (1) hidrotermais, se os oxi-hidróxidos de Fe-Mn precipitarem de um fluido hidrotermal; (2) hidrogenético, se os oxi-hidróxidos de Fe-Mn resultarem da precipitação de coloides presentes na coluna de água sob um substrato rochoso ou por acreção à volta de um núcleo; e, (3) diagenético, se os oxi-hidróxidos de Fe-Mn se formarem a partir dos iões metálicos presentes nos fluidos intersticiais sub-óxicos presentes nos sedimentos (Bau *et al.*, 2014).

Os nódulos de ferro e manganês correspondem a concreções de forma oval, resultantes da precipitação de metais (de origem hidrogenética e/ou diagenética) à volta de um núcleo (Kuhn *et al.*, 2017). Surgem frequentemente nas planícies abissais e apresentam elevado interesse pelo seu conteúdo em Ni, Cu, Mn e Co, podendo ainda conter quantidades apreciáveis de Mo, Li e Ti (Petersen *et al.*, 2016; Kuhn *et al.*, 2017). As crostas ferromanganesíferas (crostas Fe-Mn) hidrogenéticas formam-se em locais onde a taxa de sedimentação é bastante baixa a nula e resultam da precipitação de coloides de Fe e de Mn sobre diversos substratos rochosos (Halbach *et al.*, 2017). Apresentam-se enriquecidas em Co, Ni, Mn e Cu, podendo conter quantidades apreciáveis de Ti, elementos do grupo das terras raras (REE), Pt, Mo e Bi (Petersen *et al.*, 2016). Os sulfuretos maciços polimetálicos são considerados análogos actuais de certas tipologias de sulfuretos maciços vulcanogénicos (VMS) e resultam da actividade hidrotermal (Rona, 1985 in Boschen *et al.*, 2013; Cherkashov, 2017). As mineralizações podem desenvolver-se sobre o fundo oceânico, se o fluido hidrotermal ascender até à superfície através de chaminés (*black* e *white smoker*), ou no interior da crosta oceânica, caso o fluido hidrotermal se misture com a água do mar antes de chegar à superfície (Rona, 1985 in Boschen *et al.*, 2013; Petersen *et al.*, 2018). Estas mineralizações estão frequentemente enriquecidas em Cu, Zn, Au e Ag, e podem conter quantidades significativas de Cd, Ga, Ge, In e Sb (Petersen *et al.*, 2016).

Actualmente sabe-se que estas mineralizações submarinas ocorrem em todos os oceanos, contudo a sua distribuição e conteúdo metalífero ainda carece de estudos mais aprofundados. No oceano Atlântico, mais concretamente no quadrante NE do mesmo, foram identificadas diversas ocorrências de crostas de Fe-Mn, nomeadamente junto ao arquipélago da Madeira (Muiños *et al.*, 2013), Canárias (Marino *et al.*, 2016) e nos montes a Sul do arquipélago dos Açores (Conceição, 2013). Estudos realizados por estes mesmos autores indicam que as crostas presentes neste sector estão enriquecidas em Fe relativamente a Mn. Assim, e uma vez que os elementos de maior interesse económico (*e.g.* Co e Ni) normalmente associam-se ao coloide de Mn, seria expectável que as crostas que se formam no oceano Atlântico apresentem menos concentrações nestes elementos em comparação com as crostas amostradas no oceano Pacífico (oceano onde foram encontradas as crostas com maiores concentrações em Co e Ni). Contudo, estudos realizados por diversos autores demonstram que as crostas de Fe-Mn presentes neste sector apresentam concentrações metalíferas (Koschinsky *et al.*, 1995) ou tonelagens (Muiños *et al.*, 2013) semelhantes às observadas no oceano Pacífico.

Em 2005, a criação da Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Portuguesa (EMEPC) teve como principal objectivo complementar o conhecimento existente sobre a Plataforma Continental Portuguesa. A EMEPC realizou diversas campanhas oceanográficas, nas quais foram recolhidas diversas amostras e dados geológicos, nomeadamente amostras de nódulos e crostas de Fe-Mn e de sulfuretos

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

polimetálicos. Na campanha realizada em 2007 (EMEPC/Açores/G3/2007) no NE Atlântico, mais concretamente entre a latitude 38° N e 29° N, foram recolhidas amostras de crostas de Fe-Mn, cujos estudos preliminares realizados por Conceição (2013) demonstraram que estas possuem concentrações de Co semelhantes às que são encontradas no oceano Pacífico. Com o objectivo de complementar a informação recolhida por esta, propõe-se com esta dissertação (a) o estudo detalhado da distribuição geoquímica dos elementos presentes ao longo das crostas, recorrendo ao mapeamento por LA-ICP-MS (realizados na perpendicular ao crescimento das crostas); (b) o estudo de química mineral ao longo dos perfis realizados por LA-ICP-MS, permitindo identificar as afinidades existentes entre elementos; (c) contribuir para a definição de potenciais critérios de prospecção que permitam reconhecer com maior exatidão as condições químicas e físicas propícias à formação de crostas de Fe-Mn, enriquecidas em Co e Ni; e, por último, (d) avaliação preliminar do potencial dos locais em estudo.

II. Enquadramento

II.1 Distribuição e descrição das crostas de Fe-Mn

O oceano Atlântico, apresentando forma de “S”, é delimitado a norte pelo Ártico e a Sul pelo Antártico, e ao longo da sua linha mediana longitudinal encontra-se o rifte médio Atlântico (*e.g.* Kennett, 1982). Segundo este autor, o Atlântico apresenta maior taxa de acarreo terrígeno do que os restantes oceanos. A presença do rifte bem como a elevada taxa de acarreo terrígeno influenciam a génese dos “recursos” minerais presentes neste oceano. A distribuição das mineralizações no Atlântico é pouco conhecida, no entanto identificaram-se ocorrências de nódulos, como por exemplo, na bacia da Madeira e na planície abissal de Nares (Addy, 1979 e Rothwell *et al.*, 1992 in Menendez *et al.*, 2018), de sulfuretos polimetálicos, como por exemplo, nos campos hidrotermais TAG e Logatchev (diversos autores in Petersen *et al.*, 2016) e de crostas de Fe-Mn, como por exemplo, no monte Tropic e Great Meteor (*e.g.* Koschinsky *et al.*, 1995; Conceição, 2013 e Marino *et al.*, 2016) (Figura II.1).

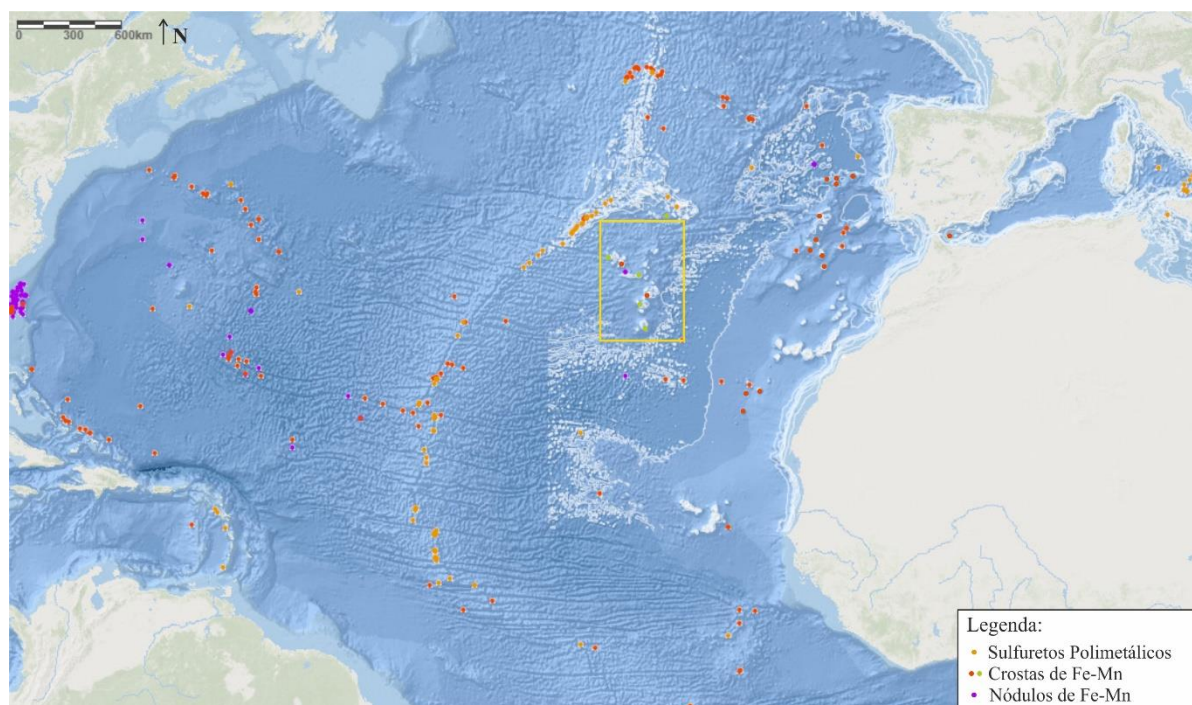


Figura II.1 Distribuição de algumas mineralizações de Sulfuretos Polimetálicos, Crostas e Nódulos de Fe-Mn no sector Norte do Atlântico; a zona em estudo está marcada pelo quadrado amarelo e as bolas a verde são a localização da recolha das amostras em estudo; linhas batimétricas dos 50 aos 5000m, num intervalo de 50 em 50 m, os domínios de azul mais claro estão a menores profundidades; coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 48°29'21''N, -78°33'57''O, canto inferior esq.: 3°16'26''N, -78°33'57''O; canto superior dir.: 48°29'21''N, 14°51'43''O; canto inferior dir.: 3°16'26''N, 14°51'43''O; mapa e coordenadas adaptados de European Atlas of the Seas (EMODnet).

As crostas de Fe-Mn têm tido especial interesse pelo seu conteúdo metalífero e para estudos paleoceanográficos (Hein e Koschinsky, 2014). Estas mineralizações formam-se nos fundos marinhos, em locais onde a taxa de sedimentação é muito baixa ou mesmo nula, como por exemplo nos flancos e cumes de montes submarinos, planaltos e zonas montanhosas na planície abissal (Hein, 2004). Encontram-se normalmente a profundidades entre 400-7000 m, apresentando-se mais enriquecidas entre os 800-2500 m (que engloba grande parte da Zona de Oxigénio Mínimo - ZOM) (Hein *et al.*, 2000; Hein e Koschinsky, 2014). No oceano Atlântico ocorre tipicamente entre 200-700 m de profundidade (Karstensen *et al.*, 2008 in Yeo *et al.*, 2018). A extensão das ZOM tem sofrido modificações ao longo da evolução do planeta (Meissner *et al.*, 2005 in Karstensen *et al.*, 2008) e pode ser consequência de dois fenómenos específicos (a) ciclo biogeoquímico de nutrientes: por ocorrerem no lado oriental das zonas de *upwelling*, onde a produtividade é elevada e os ciclos de nutrientes são complexos (Helly e

Levin, 2004 *in* Karstensen *et al.*, 2008); (b) ou por se localizarem em locais onde a acção do vento é mínima e, consequentemente, a mistura turbulenta das águas também será reduzida (Reid, 1965 e Luyten *et al.*, 1983 *in* Karstensen *et al.*, 2008).

De acordo com diversos autores (*e.g.* Koschinsky *et al.*, 1995; Hein, 2004; Halbach *et al.*, 2017), as crostas podem ter origem hidrogenética. Em locais proximais das zonas divergentes de placas oceânicas, arcos vulcânicos ou hotspots também podem ter associada componente hidrotermal (Hein *et al.*, 2000). Normalmente, as crostas de origem hidrotermal estão enriquecidas em Fe ou em Mn, e empobrecidas nos elementos menores e traço (*e.g.* Co, Cu, Ni, Te e terras raras) em relação às crostas hidrogenéticas (Hein *et al.*, 2000 e 2003 *in* Hein *et al.*, 2016). Para além disso têm elevadas taxas de crescimento (1000 mm/Ma), factor que não favorece o enriquecimento das crostas nestes elementos (Glasby, 2006).

As crostas de Fe-Mn formam-se sobre diversos substratos rochosos (nomeadamente brechas, rochas basálticas meteorizadas, fosforitos, calcários, hialoclastitos e argilitos, por esta ordem) (Hein *et al.*, 2000; Halbach *et al.*, 2017). Morfologicamente, as crostas de Fe-Mn apresentam uma superfície botrioidal, podendo apresentar evidências de erosão (Hein *et al.*, 2000). A sua espessura varia entre <1-260 mm (Usui e Someya, 1997 *in* Hein *et al.*, 2013) e, de acordo com Hein *et al.* (2000), as que apresentam menor espessura (<40 mm) têm normalmente cor preta e textura maciça, botrioidal ou laminar. As crostas de maior espessura (>40-80 mm) são frequentemente divididas em duas porções distintas: a mais antiga é mais densa, de cor preta, textura maciça e fortemente fosfatada e a mais recente apresenta um grau de porosidade mais elevado e textura laminar, heterogénea, botrioidal e/ou colunar. As que apresentam espessura >80 mm podem ter até 8 camadas distintas distinguíveis a olho nu, as mais antigas das quais se encontram fosfatadas. A sua taxa de crescimento é bastante lenta (normalmente 1-6 mm/Ma), apresentam elevado grau de porosidade (média 60%), área superficial média de 300 m²/g (semelhante à da sílica gel) e densidade média seca de 1.30 g/cm³ (Hein *et al.*, 2000).

A nível mineralógico, as crostas de Fe-Mn são essencialmente constituídas por vernadite ferruginosa (δ -MnO₂) intercrescida com oxi-hidróxidos de ferro amorfo e quantidades acessórias de material detrítico (como quartzo, feldspato, goethite, entre outros), de fluorapatite com carbonato (CFA) e bioclastos (que frequentemente se encontram substituídos pelos óxidos) (Hein e Koschinsky, 2014; autores mencionados *in* Hein, 2004). Nas crostas de origem hidrotermal é comum encontrar todorokite (Hein *et al.*, 2000). É de salientar que a cristalização de CFA na crosta é posterior à sua formação, resultando de processos de substituição metassomática dos carbonatos aí presentes ou da precipitação directa a partir da água do mar (Koschinsky *et al.*, 1997). É frequente observar-se a presença fluorapatite com carbonato nas crostas do Pacífico, contudo tende a ser menos comum nas crostas do Atlântico por serem menos espessas e mais recentes (Hein, 2004).

Estudos realizados por Hein *et al.* (1993) em crostas do oceano Pacífico, permitiram identificar pelo menos 2 grandes eventos de fosfatização (datados entre 34-39 e 21-27 Ma) e outros 3 de menor escala (datados a 71, 31 e 15 Ma). Estas idades coincidem com períodos de grandes mudanças climáticas. Por exemplo, entre 34-39 Ma o clima era inicialmente quente e com circulação oceânica lenta, tendo progredido para um clima mais frio e árido com circulação oceânica mais intensa. De acordo com Koschinsky *et al.*, (1997), pensa-se que o último evento de fosfatização no oceano Pacífico tenha ocorrido há 15 Ma.

Hein *et al.*, (1993) consideram que o evento de fosfatização resulta da acumulação de grandes quantidades de fósforo (P) dissolvido no reservatório do fundo oceânico, proveniente da meteorização química dos continentes. Esta acumulação ocorreu em períodos com condições climáticas relativamente estáveis. O aumento da temperatura das águas terá conduzido ao aumento da corrente oceânica e do *upwelling* e, consequentemente, à remobilização do P. Assim, as variações climáticas terão influenciado as concentrações de P nas águas profundas. Por outro lado, Halbach *et al.* (1989 *in* Koschinsky *et al.*, 1997) considera que o evento de fosfatização resultou da expansão da ZOM, causado pelo aumento da bioprodutividade no topo do oceano. A expansão desta camada abrangeu profundidades superiores ao topo e vertentes de alguns montes submarinos cobertos por crostas de Fe-Mn. O ambiente subóxico e rico em fósforo da ZOM terá levado à inibição da precipitação de colóides de Fe e Mn, e favorecido a formação do CFA (por substituição da calcite presente nas crostas e/ou por precipitação directa de CFA

Capítulo II. Enquadramento

em fracturas ou na matriz da crosta). Comparando a zona fosfatada com a não fosfatada, verifica-se a diminuição da concentração de alguns elementos na zona fosfatada: $\text{Si} > \text{Fe} \geq \text{Al} \geq \text{Th} > \text{Ti} \geq \text{Co} > \text{Mn} \geq \text{Pb} \geq \text{U}$. Por outro lado, nesta zona há enriquecimento em Ni, Cu, Zn, Y, elementos do grupo das terras raras, Sr e Ba.

Halbach *et al.*, (2017) estima que o total de recursos de crostas de Fe-Mn, em todo os oceanos (excepto Polos), sob a forma de crostas seja $35,1 \times 10^9$ t, mais concretamente $23,6 \times 10^9$ t no Pacífico, $7,8 \times 10^9$ t no Atlântico e $3,7 \times 10^9$ t no Índico. Importa referir que este modelo considera apenas os montes submarinos existentes entre 50°N e 50°S , que tenham no mínimo 55 Ma e o topo do monte entre 800 e 2500 m de profundidade (intervalo onde se verifica maior enriquecimento em Co e Ni). Como se pode verificar, o total de recursos ferromanganesíferos presentes no oceano Atlântico e no Índico é significativamente menor quando comparado com o Pacífico. Tal pode dever-se ao maior número de montes submarinos e de “*guyots*” no oceano Pacífico e por haver menor conhecimento do oceano Atlântico (Hein *et al.*, 2000). A zona onde as crostas apresentam maior conteúdo metalífero é denominada “*Pacific Prime Crusts Zone*” (PPCZ) (Hein e Koschinsky, 2014). Halbach *et al.*, (2017) salientam que as crostas presentes no Atlântico e no Índico apresentam composições químicas distintas das existentes no Pacífico, tendo por norma maiores concentrações de Fe, elementos do grupo das terras raras e Cu (tabela II.1). Por sua vez, as crostas do Pacífico tendem a apresentar maiores concentrações de Mn, Ni e Co. Todavia, Koschinsky *et al.* (1995) e Muiños *et al.* (2013) afirmam que as crostas presentes no NE Atlântico, no futuro, podem vir a apresentar elevado potencial económico, apresentando semelhanças com os estudos realizados no oceano Pacífico.

Tabela II.1 Valores médios de crostas de Fe-Mn nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico (adaptado de Hein e Koschinsky, 2014).

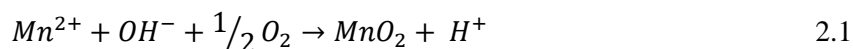
	Atlântico (wt%)	Índico (wt%)	N. do <i>Pacific Prime Zone</i> (wt%)
Fe	20.9	22.3	16.9
Mn	14.5	17	22.8
La+Ce+Nd+Yb	0.22	0.23	0.22
Co	0.36	0.33	0.67
Ni	0.28	0.26	0.42
Cu	0.86	0.11	0.98

Para além disso, como será aprofundado em seguida, o facto de as águas do oceano Atlântico apresentarem concentrações de oxigénio dissolvido superiores às observadas nos restantes oceanos, também poderá influenciar a composição química das crostas de Fe-Mn. Segundo Karstensen *et al.* (2008), a ZOM no Atlântico Norte localiza-se preferencialmente no lado oriental, com concentrações mínimas de oxigénio entre 20-40 $\mu\text{mol/kg}$, valores muito superiores ao *threshold* que os autores definem para as zonas subóxicas (4.5 $\mu\text{mol/kg}$).

II.2. Gênese

As crostas de Fe-Mn de origem hidrogenética, resultam da precipitação/acumulação de coloides de Fe e Mn, sob o substrato rochoso (Koschinsky *et al.*, 1995). À medida que os coloides precipitam, e devido a possuírem uma carga eléctrica superficial, permitem a absorção/adsorção dos metais presentes na coluna de água. Os elementos absorvidos/adsorvidos por cada coloide (de Fe ou Mn), dependem da especiação dos metais na água do mar e das propriedades físico-químicas de cada coloide, como seja o pH_{pcz} (Koschinsky *et al.*, 1995). Por exemplo, o $Fe(OH)_3$ tem um pH_{pcz} de 8.5 o que significa que na água do mar (com pH de 8) a sua carga superficial tem um ligeiro excesso de cargas positivas, atraindo os aniões como $MoCO_4^{2-}$, $PbCO_3^0$, $Ti(OH)_4$ (Stumm e Morgan, 1981 *in* Koschinsky *et al.*, 1995; Koschinsky *et al.*, 1995). Por outro lado, o coloide de Mn com pH_{pcz} de 2.8, na mesma água do mar tem carga superficial predominantemente negativa e atrai catiões como $CoCO_3^0$, $NiCO_3^0$, Co^{2+} (Stumm e Morgan, 1981 *in* Koschinsky *et al.*, 1995; Koschinsky *et al.*, 1995). Os metais presentes na água do mar provêm de diversas fontes (*e.g.* inputs fluviais e eólicos, descarga dos *black/white smookers*, meteorização dos basaltos oceânicos, entre outros), e podem estar sob a forma elementar ou complexos orgânicos ou inorgânicos dissolvidos (Hein, 2004).

Embora o processo de formação das crostas resulte maioritariamente da acumulação de coloides de Fe e Mn, os processos que levam ao seu enriquecimento nestes elementos são bastante diferentes. O enriquecimento em Mn foi descrito por Koschinsky *et al.* (1995) que designou por modelo químico de coloides (Figura II.2). Este modelo pode ser dividido em duas etapas principais: 1. Oxidação do Mn^{2+} e formação dos coloides e 2. Precipitação dos óxidos/oxi-hidróxidos. A primeira etapa ocorre na ZOM, enriquecida em Mn^{2+} , resultante da decomposição da matéria orgânica (palhetas fecais) e da redução das fases sólidas portadoras de Mn, ambas *in situ* (Landing e Bruland, 1980 *in* Halbach e Puteanus, 1984; Klinkhammer *et al.*, 1980 *in* Koschinsky *et al.*, 1995; Halbach *et al.*, 2017). A mistura destas águas com águas mais profundas (mais ricas em oxigénio) propícia a oxidação do Mn^{2+} . Esta reacção é descrita em Halbach *et al.*, (2017), admitindo condições ligeiramente alcalinas (equação 2.1):



A coalescência do Mn com outros óxidos e hidróxidos origina os coloides que, possuindo uma carga superficial, se agregam e originam misturas de coloides (*e.g.* $MnO_2/Fe(OH)_3$). Posteriormente, os metais presentes na água do mar, como o Co, Zn entre outros, ligam-se a estas partículas coloidais por mecanismos de absorção/adsorção. Na etapa 2, ocorre a precipitação da mistura de coloides (juntamente com os metais absorvidos/adsorvidos) sobre o substrato rochoso. Esta mistura precipita sob a forma de oxi-hidróxidos amorfos a pouco cristalinos, possivelmente devido à decomposição hidrolítica do material rochoso ou devido à acção de processos catalíticos coadjuvados por bactérias (Halbach *et al.*, 1989 *in* Koschinsky *et al.* 1995; Hein *et al.*, 2000). O processo de adsorção/absorção pode promover a oxidação de metais traço na superfície da crosta como ocorre, por exemplo, com o Co (descrito por Murray *et al.*, 1979 *in* Hein e Koschinsky, 2014). Devido à quantidade de oxigénio presente na água do mar, o Co tem valência +2, no entanto nas crostas ocorre com valência +3, sendo menos abundante nas crostas com crescimentos mais rápidos (Halbach e Puteanus, 1984; Koschinsky *et al.*, 1995; Manheim e Lane-Bostwick, 1988 *in* Takahashi *et al.*, 2007). Este facto, aliado à capacidade de o Co^{3+} poder substituir o Mn (Manceau *et al.*, 1987 e 1997 *in* Takahashi *et al.*, 2007), justifica a razão pela qual as crostas hidrogenéticas apresentarem maiores concentrações de Co em relação ao Ni, uma vez que o Ni não é oxidado nesta interface (Koschinsky *et al.*, 1995).

Capítulo II. Enquadramento

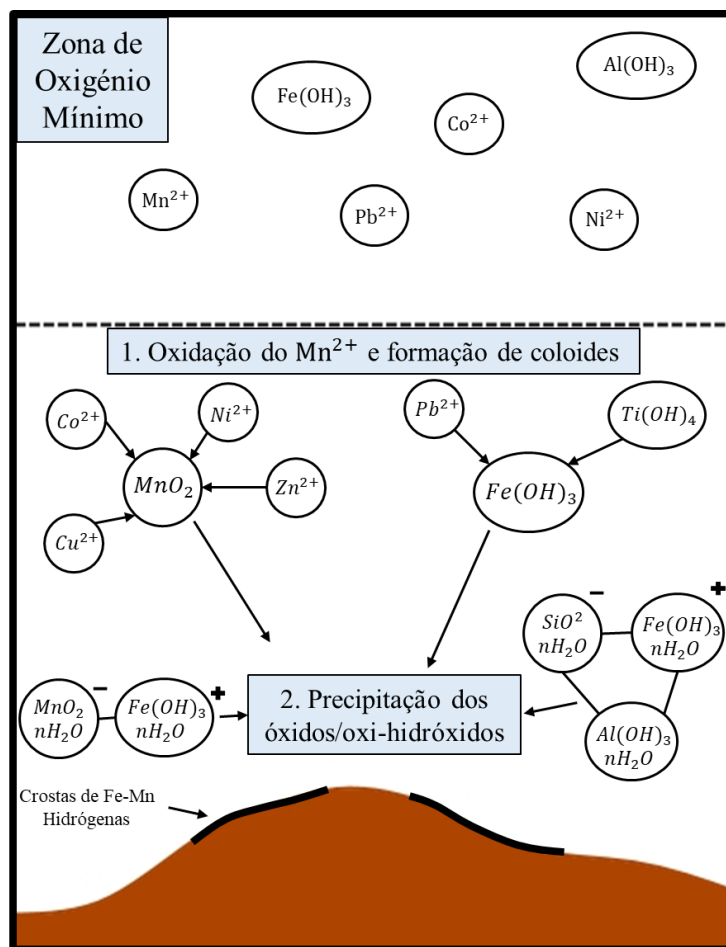
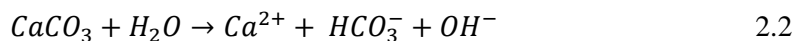


Figura II.2 Representação do Modelo Químico de Coloides que descreve a formação das crostas de Fe-Mn hidrogenéticas; Adaptado de Koschinsky *et al.*, (1995).

Embora a ZOM seja a principal fonte de Mn para as crostas hidrogenéticas, de acordo com Halbach e Puteanus, (1984) a principal fonte de Fe são os esqueletos carbonatados do plâncton. Este elemento é incorporado nos esqueletos dos organismos planctónicos, que habitam na superfície do oceano. Estudos de SEM realizados por Halbach *et al.*, (2017) demonstram a presença de grandes quantidades de esqueletos de cocólitos nas crostas. Halbach e Marbler (2009 *in* Halbach *et al.*, 2017) admitem que estes esqueletos calcários são “arrastados” para o fundo do mar por palhetas fecais, que ao serem decompostas na ZOM, promovendo a “libertação” dos esqueletos e de Fe. Esta hipótese justifica a presença de partículas de plâncton na superfície da crosta e posterior fornecimento de Fe para a formação/crescimento da mesma. Por sua vez, Halbach *et al.* (2017) demonstram que a dissolução do esqueleto carbonatado do plâncton (equação 2.2) favorece a oxidação do Mn^{2+} (equação 2.1) uma vez que é libertado OH^- . Esta oxidação ocorre na superfície das crostas.



Os mesmo autores consideram então que a formação das crostas resulta numa primeira fase da deposição das partículas carbonatadas na superfície da crosta, cuja dissolução irá libertar grandes quantidades de oxi-hidróxidos de Fe e modificar localmente o pH para valores mais alcalinos. Consequentemente leva à oxidação do Mn presente na ZOM e sua posterior deposição. A nova deposição de partículas carbonatadas desencadeia um novo ciclo e geração de uma nova camada.

II. 3 Método de datação das crostas

A datação das crostas de Fe-Mn é realizada com base em estudos isotópicos, identificação de nanofósseis e equações empíricas. O primeiro método a ser desenvolvido foi a datação isotópica com base em isótopos de urânio (U) e de berílio ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$). Este método apenas permite datar o topo da crosta (até 2 mm e até 20 mm, respectivamente), que corresponde normalmente aos últimos 10 Ma da formação da crosta (Hein e Koschinsky, 2014). De acordo com os mesmos autores, esta metodologia está sujeita a diversos tipos de erros uma vez que não são consideradas variações nas taxas de crescimento da crosta nem a possibilidade de existirem hiatos durante o seu crescimento. Em alternativa, Klemm *et al.* (2005) sugerem a utilização de isótopos de ósmio ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) por apresentar um elevado tempo de residência nos oceanos e uma distribuição mais ou menos homogénea. Este método consiste na comparação dos perfis isotópicos de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ obtidos nas crostas de Fe-Mn com os que são conhecidos para os oceanos ao longo do tempo (Veizer *et al.*, 1999 e Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2000 in Klemm *et al.* 2005). A mesma fonte, salienta que tal só é possível porque a taxa de trocas deste elemento entre a crosta e a água do mar ao longo do tempo são diminutas. Este método permite datar crostas com idades superiores a 10 Ma até ao Cretácico, bem como a deteção de possíveis hiatos presentes nas mesmas.

O método dos nanofósseis consiste no estudo das impressões e moldes presentes nas várias camadas das crostas deixados pelos esqueletos dos organismos, após a substituição do carbonato pelos oxi-hidróxidos de Fe-Mn (Janin, 1985 e Cowen *et al.*, 1993 in Hein *et al.*, 2000). Segundo a mesma fonte, esta técnica é muito morosa e como tal raramente é utilizada. Outro método referido pelos mesmos autores, consiste na determinação da idade do substrato rochoso. Neste método, considera-se que a idade do topo do substrato será a mesma que a da base da crosta. Contudo, é salientado que estudos realizados em crostas do Pacífico a diferença de idades entre o substrato e a crosta pode variar até 60 Ma e como tal este método está longe de ser o mais adequado.

Existem, ainda, diversas equações empíricas desenvolvidas por vários autores (*e.g.* Scott *et al.*, 1976; Lyle, 1982 in Hein *et al.*, 2000); contudo, no âmbito deste trabalho apenas serão descritas as equações de Manheim e Lane-Bostwick (1988) e Puteanus e Halbach (1988) uma vez que são as mais utilizadas em crostas hidrogenéticas (Hein *et al.*, 2000). De acordo com estudos realizados por Klemm *et al.* (2005), as taxas de crescimento obtidas por estas equações empíricas são bastante realistas, no entanto uma vez que não consideram a presença de hiatos ou de variações no fornecimento de Co, a idade que se obtém deve ser entendida como a idade mínima da crosta. Diversos autores (*e.g.* Hein *et al.*, 2000) verificaram que os resultados obtidos para as taxas de crescimento a partir da equação de Manheim e Lane-Bostwick (1988) são próximas das taxas de crescimento obtidas com a datação isotópica.

II.4. Estudos Paleoclimáticos e Paleoceanográficos

As crostas de Fe-Mn hidrogenéticas têm sido utilizadas em estudos paleoceanográficos, dadas as suas taxas de crescimento muito baixas, a sua composição química e textura reflectem as condições físicas e químicas locais da água do mar num determinado momento geológico (Hein *et al.*, 2000). Estas mineralizações distribuem-se por quase todos os oceanos, a diferentes profundidades. Estudos realizados por Frank *et al.* (1999) demonstram que os processos que ocorrem nas crostas, após a sua formação (excepto a fosfatização) não alteram as suas razões isotópicas iniciais. A conjugação do estudo isotópico com os métodos de datação permite obter informações paleoceanográficas e paleoclimáticas (Hein *et al.*, 2000). Frank (2002) salienta que o estudo das razões isotópicas com longos tempos de residência no mar (como Sr, Li e U) não são viáveis, pois podem ocorrer trocas com a água do mar após a deposição da crosta e porque a sua razões isotópicas tendem a ser homogéneas nas massas de água. Segundo Klemm *et al.*, (2005) uma das maiores dificuldades em conjugar as datações isotópicas com eventos paleoceanográficos deve-se a ainda não existir um método de datação viável para crostas de Fe-Mn com idade superior a 10 Ma (isótopos de ^{10}Be apenas conseguem datar até aos 10 Ma). Hein *et al.* (2000) consideram que os estudos paleoceanográficos realizados em crostas de Fe-Mn têm mais vantagens do que os realizados em secções carbonatadas dos fundos oceânicos. As vantagens que os autores salientam são a ampla distribuição das crostas (quer a nível geográfico, quer de profundidade), o facto de

Capítulo II. Enquadramento

apresentarem maiores concentrações na maioria dos elementos e isótopos, serem menos propícias a trocas isotópicas e por apresentarem menor contaminação detrítica. Em contrapartida a secções carbonatadas são mais fáceis de datar e em geral apresentam melhor resolução temporal.

Nos estudos paleoceanográficos são utilizadas diversas razões isotópicas (*e.g.*, Nd e Pb), mas como cada elemento apresenta diferentes tempos de residência no oceano, é possível obter informações sobre a circulação oceânica (O’Nions *et al.*, 1998). Frank (2002) refere que os isótopos que apresentam tempo de residência intermédios no oceano (como Nd, Pb, Hf e Be) variam em função de mudanças na circulação do oceano, da intensidade da meteorização dos continentes e processos orogénicos. Assim, podem ser utilizados em estudos de paleocirculação e de estimativa dos *inputs* de meteorização no oceano. Por outro lado, o Sr e o Os apresentam tempos de residência longos no oceano, pelo que a sua distribuição pode ser considerada homogénea e permitem estudar variações na meteorização a nível global (Frank, 2002; Klemm *et al.*, 2005).

A razão isotópica de Nd normalmente utilizada é a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, em que o isótopo ^{143}Nd resulta do decaimento do ^{147}Sm , com um tempo de semi-vida de 106 Ga (Winter, 2001; Frank, 2002). De acordo com Frank (2002) a razão isotópica de Nd é expressa do seguinte modo (equação 2.3):

$$\varepsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}}{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR}}} \right] \times 10\,000 \quad 2.3$$

Onde CHUR: 0.512638. Segundo a mesma fonte, os valores de ε_{Nd} menos radiogénicos encontram-se nas massas de água cujos *inputs* da meteorização provêm de rochas continentais antigas; as águas do oceano Pacífico tendem a ser mais radiogénicas.

O Sm e o Nd são ambos considerados elementos incompatíveis (Winter, 2001). Segundo o mesmo autor, o Nd é ligeiramente maior e tem menor número atómico do que o Sm e, consequentemente, é ligeiramente mais incompatível do que o Sm. Ou seja, durante a fusão parcial das rochas mantélicas, a fracção líquida tende a concentrar maiores quantidades de Nd relativamente ao Sm. A razão Sm/Nd tende a ser menor na fracção líquida em relação à rocha original. O Nd ocorre na água do mar com valência +3, frequentemente sob a forma de complexos com carbonatos (NdCO_3^+) ou sulfatos (NdSO_4^+) (Frank, 2002). A concentração deste elemento na coluna de água tende a aumentar com a profundidade devido aos processos de adsorção e posterior desagregação que conduzem à sua reincorporação nas águas mais profundas (Bruland, 1983 *in* Frank, 2002; Frank, 2002). Diversos estudos realizados com base na assinatura isotópica de Nd permitem correlacionar a razão isotópica de Nd com a idade do material que foi meteorizado e transportado até ao oceano (Frank, 2002).

A Massa de Água Profunda do Atlântico Norte (NADW) apresenta valores de $\varepsilon_{\text{Nd}} = -13.5$, enquanto que a Água Mediterrânea (MOW) tem $\varepsilon_{\text{Nd}} = -9.4$ (Spivack e Wasserburg, 1988 *in* Frank 2002). A Massa de Água Profunda do Atlântico Norte resulta da mistura de 3 massas de água: Água do Mar do Labrador, Água proveniente do Estreito da Dinamarca e Água de Escoamento da Islândia-Escócia (Schmitz e McCartney, 1993 *in* Muiños *et al.*, 2008). Segundo o mesmo estudo, a massa de Água Profunda do Atlântico Norte forma-se na bacia NO do Atlântico Norte e flui para Sul, circundando para a bacia NE deste oceano pela zona de fractura de Romanche ou Vema (Broecker *et al.*, 1985 *in* Muiños *et al.*, 2008). A água profunda presente na bacia NE resulta da mistura da água de escoamento da Islândia-Escócia, água do Mar do Labrador, Águas Profundas Modificadas do Antártico e Águas Profundas do Atlântico Norte (Lacan e Jeandel, 2005 *a in* Muiños *et al.*, 2008).

II.5. Interesse económico e exploração

II.5.1 Interesse económico

Os recursos minerais terrestres, conhecidos até à data, não são suficientes para satisfazer as necessidades futuras de matérias primas para abastecer a indústria e os mercados em geral. Para além disso, os recursos geológicos não se encontram distribuídos de forma equitativa pelas áreas geográficas pelo que conflitos geopolíticos podem afectar o fornecimento de determinados metais (Hein *et al.*, 2013). Como tal, é fundamental que sejam estudadas e ponderadas alternativas. Alguns países têm apostado no estudo de depósitos minerais marinhos que, embora pareçam bastante promissores, ainda carecem de tecnologia que permita a sua exploração, bem como estudos mais aprofundados e sistemáticos de natureza geológica (como a determinação precisa do teor e tonelagem) e de impacto ambiental. As crostas de Fe-Mn podem constituir uma fonte alternativa para Co, Ni, Mn e Cu, entre outros elementos como as terras raras. O USGS estima que existam cerca de 120 milhões de toneladas de Co em nódulos e crostas de Fe-Mn presentes nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico, bem como quantidades significativas de níquel (McRae, 2018; Shedd, 2019). Os locais que não fazem parte da ZEE de cada país estão sob a jurisdição da *International Seabed Authority* (ISA). A ISA já realizou diversos contratos para a prospecção de minerais marinhos (nódulos e crostas de Fe-Mn e SMP) com 29 entidades/empresas, contratos esses com a duração de 15 anos. Para as crostas de Fe-Mn a área de prospecção atribuída a cada entidade corresponde a 3 000 km², divididos em 150 blocos.

Hein *et al.* (2013) compara o conteúdo metalífero das crostas do Pacífico (por serem as melhor estudadas) com as reservas continentais, afirmando que as crostas se encontram enriquecidas 1700× em Tl, 9× em Te, 3.8× em Co, 3.4 × em Yb e 1.8 × em As. Também compara o conteúdo em terras raras com as reservas dos maiores depósitos terrestres (Bayan Obo na China e Mountain Pass nos Estados Unidos, que actualmente não está a ser explorada), sendo estes depósitos responsáveis por um total de terras raras sob a forma de óxidos de 4.8×10^7 t e 0.34×10^7 t, respectivamente. A mesma fonte, reporta para as crostas de Fe-Mn um total de 1.6×10^7 t de elementos do grupo das terras raras.

De acordo com o relatório de 2017 da União Europeia, grande parte da indústria europeia está dependente de matérias-primas provenientes de outros países ((b) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). De acordo com a mesma fonte, a China fornece 70% das matérias-primas consideradas críticas para a Europa. O cobalto foi considerado metal crítico para a União Europeia em 2017 e tem como principais produtores a República Democrática do Congo (64%) e a China (5%) ((a) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). O USGS estima que existam 25 milhões de toneladas de recursos identificados de cobalto, e os depósitos de maiores dimensões no Congo, Zâmbia, Austrália e Cuba (Shedd, 2019). Este metal é essencialmente utilizado no fabrico de baterias (42%) e em ligas metálicas ((a) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). O Co é maioritariamente explorado como sub-produto de Ni e Cu, e apenas explorado como produto principal em Marrocos ((a) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). O fornecimento de Co tem-se tornando bastante instável por ser maioritariamente explorado como sub-produto e os principais países produtores terem focos de instabilidade social e nos governos (Hein, 2004). O Ni não foi considerado metal crítico para a Europa em 2017 e os principais produtores são a China (31%) e a Rússia (14%) ((c) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). De acordo com McRae (2018) estima-se que existem 130 milhões de toneladas de recursos identificados de Ni em depósitos com teores $\geq 1\%$ de Ni. Este metal é essencialmente utilizado para a produção de ligas metálicas e baterias ((c) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017). Tal como o Co, as terras raras também foram consideradas matérias-primas críticas para a Europa em 2017, sendo os principais produtores a China (95%) e os Estados Unidos (1.7%). As terras raras podem ser obtidas como produto principal ou como sub-produto e são essencialmente utilizadas em catalisadores (23%) ou em ligas metalúrgicas ((a) Deloitte Sustainability *et al.*, 2017).

Capítulo II. Enquadramento

II.5.2 Prospecção/exploração

Actualmente, ainda se estudam os critérios de prospecção e a tecnologia necessária para a exploração económica das crostas de Fe-Mn. Para além das dificuldades tecnológicas, existem ainda outros factores que influenciam a exploração destes recursos, como o aumento dos custos energéticos e a diminuição dos preços dos metais, questões ambientais, entre outras obrigações exigidas pela *United Nations Convention on the Law of the Sea* (Lusty e Murton, 2018). Importa salientar que a estimativa do teor e da tonelagem destes recursos ainda é ambígua, facto que também influencia a análise da viabilidade da exploração.

Como referido previamente, as crostas formam-se sob diversos substratos e apresentam algumas propriedades físicas semelhantes aos mesmos, que dificultam a sua identificação quer à superfície quer sob a fina camada de sedimento. De acordo com Koeppenkastrop e De Carlo (1992 *in* Hein *et al.*, 2000) a propriedade que melhor permite distinguir as crostas é a radiação *gamma*, que em média é de 475 contagens/min. Este método permite delimitar a espessura das crostas bem como evidenciar a sua presença por baixo de uma fina camada de sedimento (Hein, 2004). Com o intuito de definir as áreas com maior potencial económico, Hein *et al.*, (1988 *in* Hein *et al.*, 2000) e Hein *et al.*, (2009 *in* Yeo *et al.*, 2018), sugerem que este local tem que obedecer aos seguintes critérios: 1. edifício vulcânico grande compreendido entre os 1000-1500 m de profundidade; 2. Substrato rochoso com mais de 20 Ma; 3. corrente oceânica suficientemente forte e persistente para impedir a deposição de sedimentos; 4. estrutura vulcânica não coberta por recifes; 5. ZOM bem desenvolvida e a pouca profundidade; 6. vertentes estáveis; 7. ausência de vulcanismo a nível local; 8. baixo *input* de acarreo terrígeno e eólico; 9. crostas com concentrações médias de $\text{Co} \geq 0.8\%$; 10. espessura média da crosta ≥ 3 cm; 11. topografia pouco acentuada (de preferência no topo dos montes onde a topografia é mais suave).

Na fase inicial da prospecção, o principal objectivo será encontrar crostas que se estendam por vários km, que sejam espessas e que tenham elevado teor (Hein *et al.*, 2000). Para definir as áreas de maior interesse normalmente realizam-se diversos mapeamentos das estruturas geológicas (*e.g.* mapas batimétricos utilizando *acoustic surveying*) e imagens de *back-scatter* (sistemas de sonar de varrimento lateral) que permitem distinguir as áreas cobertas por sedimentos das que estão expostas (Smith e Heydon, 2013). Também são recolhidas crostas de Fe-Mn através de dragagens, sondagens ou ROVs (Smith e Heydon, 2013). Após a definição da dimensão e teor do recurso, e antes de iniciar a exploração, é necessário estudar as possíveis variações da espessura das crostas e possíveis impactos ambientais. Embora a tecnologia utilizada na futura exploração ainda esteja em fase experimental, pensa-se que deva passar por: 1. extracção das crostas feita por um veículo controlado remotamente; 2. transporte do minério até um veículo ou plataforma que se encontra na superfície do oceano; 3. separação do minério da ganga; 4. desidratação do minério na plataforma; 5. transferência do minério da plataforma para o local de armazenamento (quer seja em terra quer no mar) e tratamento da ganga e da água do mar; por fim, 6. processamento do minério (Smith e Heydon, 2013). De acordo com Hein *et al.*, (2013) é essencial desenvolver equipamentos que permitam saber a espessura das crostas *in situ* (permitindo estimar a tonelagem) e outro que consiga separar a crosta do substrato, sem que sejam recolhidas grandes quantidades de substrato. A Nautilus Minerals Inc. é uma das empresas que tem vindo a desenvolver equipamento que permitirá explorar estas mineralizações. A ideia desenvolvida por esta empresa corresponde à combinação de 3 sistemas principais: 1. *Seafloor Production Tools*; 2. *Riser and Lifting System*; 3. *Production Support Vessel*. O processo de separação da crosta do substrato é realizado por dois equipamentos, em que o *Auxiliary Cutter* apenas é utilizado para a construção de bancadas e o *Bulk Cutter* irá fragmentar as rochas. O material fragmentado juntamente com a água do mar, origina uma “lama” que será recolhida pelo *Collecting Machine*. Esta “lama” é transportada até à superfície por um sistema de bombas internas e de tubos designado por *Riser and Lifting System*. Este sistema está ligado ao *Production Support Vessel*, que se encontra à superfície, onde a “lama” é desidratada e posteriormente armazenada. O transporte deste material para terra será feito por outro veículo. A água resultante de desidratação do material é novamente bombeada para o mar, sendo descarregada à profundidade a que foi recolhida. Este aspecto é importante pois elimina a possibilidade de haver misturas na coluna de água e consequentemente minimiza o impacto ambiental causado por esta operação.

Relativamente ao processamento do minério, já existem métodos que permitem separar os elementos químicos, *e.g.* lixiviação ácida e processos químicos e bioquímicos, no entanto ainda não foi desenvolvido um método que permita recolher apenas os elementos de maior interesse (Hein *et al.*, 2013).

II.6 Questões Ambientais

A actividade industrial apresenta diversos riscos para o meio ambiente, em particular a indústria mineira. Presentemente ainda pairam muitas dúvidas sobre os reais impactos ambientais relacionados com a exploração dos fundos oceânicos, bem como o tempo que os ecossistemas necessitam para recuperar (Jones *et al.*, 2018). Como referido, para extrair as crostas de Fe-Mn será necessário retirar uma porção do monte submarino, local que serve de habitat para diversos organismos bentónicos (e não só), que frequentemente são espécies endémicas de determinado monte (Jones *et al.*, 2018). Embora ainda não sejam conhecidos os possíveis impactos ambientais causados pela exploração dos fundos marinhos, sabe-se que a quantidade de rocha encaixante que será retirada durante a exploração do minério será muito menor quando comparada com a que é retirada atualmente numa mina em terra (a quantidade de rocha encaixante chega a ser 75% de todo o material que é retirado) (Hein e Koschinsky, 2014). Para além disso, os mesmos autores consideram que os custos iniciais serão menores, bem como os de manutenção de equipamento, uma vez que este equipamento se encontra num barco e pode ser navegado para outro local.

Para minimizar ao máximo os possíveis impactos causados pela exploração dos recursos marinhos, têm sido apresentadas diversas propostas que passam pelo desenvolvimento adequado de equipamento de extracção, a criação de corredores e de zonas não exploradas (para que as espécies voltem a povoar as zonas exploradas) e exploração abaixo da corrente dos sítios de referência com ecossistemas semelhantes para que as larvas sejam transportadas para a zona explorada (Hein *et al.*, 2013). Contudo, é essencial que antes do início da exploração haja um estudo detalhado do local, em especial das características físicas e químicas da água, dos diversos organismos que aí habitam e qual a sua relação com as restantes comunidades, bem como o possível impacto que a exploração daquele local poderá ter na vizinhança (Clark e Smith, 2013; Jones *et al.*, 2018). Pensa-se que a exploração das crostas de Fe-Mn não irá originar uma pluma de sedimentos em suspensão significativa e que a área de exploração será muito menor quando comparada com a exploração dos nódulos (Hein *et al.*, 2009 *in* Hein *et al.*, 2013). Porém, Hein *et al.*, (2013) salientam que durante a extracção das crostas podem ser libertadas pequenas partículas com superfícies reactivas que adsorvem diversos metais. Consequentemente, pode levar ao decréscimo de alguns nutrientes no local da exploração.

II.7 Localização das Amostras

As amostras em estudo foram colhidas numa campanha organizada pela EMEPC, denominada EMEPC/Açores/G3/2007. A campanha realizou-se entre as latitudes 38°N e 29°N e as amostras em estudo foram recolhidas na ZFEA e nos montes submarinos (*s.l.*) Atlantis, Plato, Small Hyeres e Great Meteor (Figura II.3) (EMEPC). As amostras foram recolhidas por dragagem a profundidades compreendidas entre 1716 e 2940 m (Conceição, 2013).

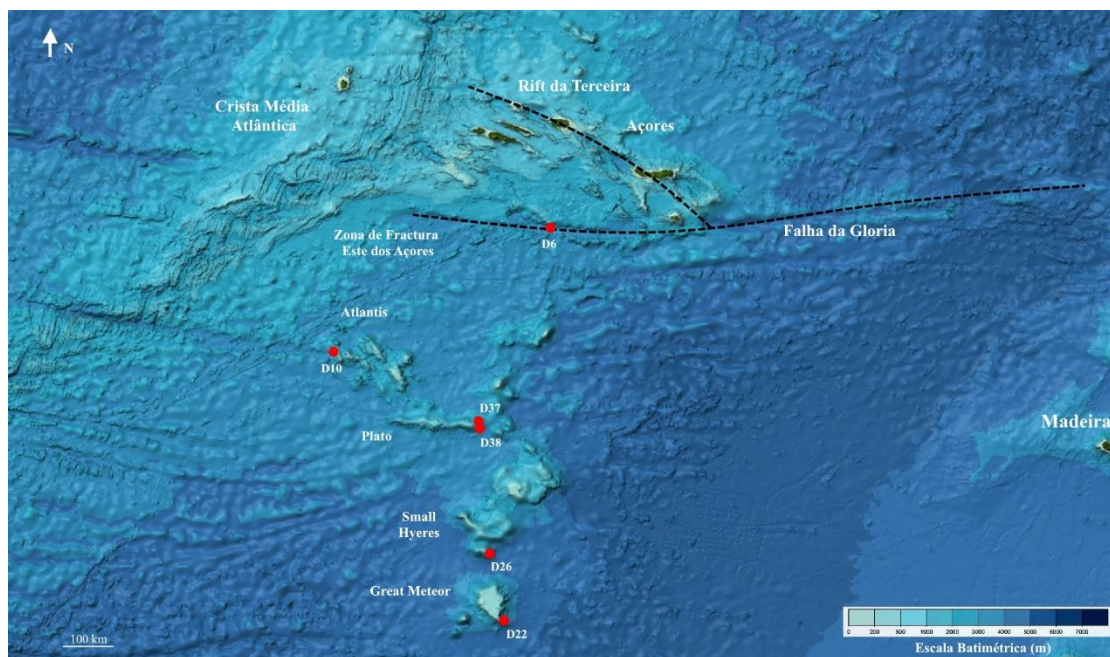


Figura II.3 Localização da amostragem das crostas de Fe-Mn no oceano Atlântico NE; coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 40°48'48''N, 39°57'18''O, canto inferior esq.: 29°01'48''N, 39°57'18''O; canto superior dir.: 40°48'48''N, 17°02'11''O; canto inferior dir.: 29°01'48''N, 17°02'11''O; mapa e coordenadas adaptados de: mapa batimétrico de GEBCO in EMODnet, Batimetria.

II.8 Enquadramento Geológico

O Atlântico Norte resulta da separação das placas Africana, Norte Americana e Euroasiática. A abertura do oceano Atlântico iniciou-se no sector Norte, resultante da separação e contínuo alastramento da placa Norte Americana da Africana e pensa-se que a primeira crosta oceânica se tenha formado há 165 Ma (diversos autores em Kennett, 1982). Segundo a mesma fonte, a separação da placa Sul Americana da Africana ocorreu mais tarde, entre os 125 a 110 Ma, iniciando a abertura do sector Sul deste oceano. A junção das três placas litosféricas, Norte Americana, Euroasiática e Africana, ocorre presentemente na Plataforma dos Açores, que se eleva acima dos 2000 m de profundidade (Pacheco *et al.*, 2013; Needham e Francheteau, 1974 in Pacheco *et al.*, 2013). Pensa-se esta plataforma se tenha formado há 36 Ma, resultante da migração do ponto triplo para norte até ao local onde se encontra atualmente (Campan *et al.*, 1993 e Freire Luis *et al.*, 1994 in Cannat *et al.*, 1999). A crosta oceânica presente nesta plataforma é mais espessa e, por ter magmatismo associado, alguns autores sugerem a presença de um ponto quente sob a mesma (Pacheco *et al.*, 2013; Dias *et al.*, 2007 in Pacheco *et al.*, 2013). Actualmente estas fronteiras funcionam como um sistema de ridge-ridge-ridge, resultante da evolução de um sistema de ridge-falha-falha, devido à mudança de direcção do centro de alastramento de E-O para ESE-ONO, onde a ZFEA definia a antiga fronteira entre a placa Euroasiática e a Africana (Krause e Watkins, 1970 in Searle, 1980; Krause e Watkins, 1970 in Luis *et al.*, 1994). Mais tarde, com base na velocidade de alastramento do sistema ridge-ridge-ridge, McKenzie (1972 in Searle, 1980) considerou que o sistema de ridge-falha-falha poderia ter evoluído para o sistema de ridge-ridge-ridge sem que houvesse mudança da direcção do seu centro de alastramento. A Crista Média Atlântica (CMA) separa as placas Norte

Americana da Euroasiática e da Africana, e delimita o extremo Oeste da Plataforma dos Açores (Pitman III e Talwani, 1972). A CMA corresponde a um limite divergente, com taxas de alastramento lentas de 1 a 2 cm/ano, e é cortada por diversas falhas transformantes (Pirajno, 2009; Searle, 1980 *in* Pacheco *et al.*, 2013). Junto da Plataforma dos Açores a CMA tem orientação geral NE-SO (Luís *et al.*, 1994 *in* Pacheco *et al.*, 2013). Outra estrutura importante neste local é a Zona de Fractura Este dos Açores (ZFEA), com direcção geral E-O que apresenta um desvio de cerca de 10 km para Sul da Falha Gloria (Pacheco *et al.* 2013). De acordo com a mesma fonte, a ZFEA delimita o extremo Sul da Plataforma dos Açores. O rifte da Terceira e a Falha Gloria fazem parte da Zona de Fractura Açores-Gibraltar que separa a placa Euroasiática da Africana (diversos autores mencionados em Pacheco *et al.*, 2013). O Rifte da Terceira é uma estrutura linear com direcção geral de ONO-ESE e “comportamento distensivo e de desligamento direito” (Madeira, 1998 e Lourenço *et al.*, 1998 *in* Pacheco *et al.* 2013; Pacheco *et al.*, 2013). A Falha Gloria, com direcção E-O, tem “movimentação em desligamento direito puro” (diversos autores mencionados em Pacheco *et al.*, 2013).

Por definição, considera-se que monte submarino corresponde a uma elevação (ou conjuntos de elevações) isolada na crosta oceânica, de forma cónica e com altura superior a 1000 m (IHO-IOC). No Atlântico Norte foram identificados mais de 800 montes submarinos, cuja maioria encontra-se perto da Crista Média Atlântica (Epp e Smoot, 1989; Gubbay, 2003). Os montes submarinos em estudo fazem parte de uma cadeia de montanhas, a 700 km a Sul dos Açores, que se estende para Sul desde a Plataforma dos Açores e a Este da Crista Média Atlântica (Pratt, 1963; Verhoef, 1984). A Este e a Sudoeste dos montes submarinos encontram-se duas bacias, com 5121 m e 3100 m de profundidade, respectivamente (Pratt, 1963). Pensa-se que esta cadeia de montes submarinos resulte do alastramento das placas litosféricas sobre o *hotspot* New England (*e.g.* Morgan, 1983 e Duncan, 1984 *in* Tucholke e Smoot, 1990). Este *hotspot* originou os montes submarinos New England, no sector NO do Atlântico (Tucholke e Smoot, 1990). Durante o Cretácico Superior, a contínua migração da placa Norte Americana para NO-O juntamente com a migração do eixo da CMA, no mesmo sentido, conduziu à migração deste *hotspot* para o sector NE (Morgan 1983 e Duncan, 1984 *in* Tucholke e Smoot, 1990). Assim, os autores consideram que os montes submarinos Atlantis, Plato, Tyro, Cruiser e Great Meteor se formaram a partir do *hotspot* New England durante o mesmo período.

De modo geral, os montes apresentam direcção NO-SE (Verhoef, 1984). O monte submarino Atlantis, mais próximo dos Açores, consiste num grupo de dez elevações cuja profundidade varia entre 1500 a 500 m (Verhoef, 1984 *in* Tucholke e Smoot, 1990). Os dois picos principais, identificados por Verhoef, (1984), apresentam topos planos e encontram-se a 250 m e 400 m de profundidade. O monte submarino Plato consiste numa estrutura em *échelon* com direcção ONO-ESE, com 110 km de comprimento e profundidade mínima de 580 m (Verhoef, 1984). Tucholke e Smoot, (1990), estimam que a idade máxima deste monte seja 26 Ma. O Hyéres, onde se encontra o monte Small Hyeres, apresenta profundidade mínima de 330 m (abaixo do nível do mar), com uma idade máxima de 19 Ma (Verhoef, 1984; Tucholke e Smoot, 1990). O *guyot* Great Meteor eleva-se até 275 m de profundidade sendo o maior *guyot* conhecido no oceano Atlântico (área do topo 1100 km² e 24 000 km² de volume) (Von Stackelberg *et al.*, 1976 e 1979 e Ulrich, 1970 *in* Verhoef, 1984). De acordo com estudos de reflexão sísmica realizados por diversos autores (*e.g.* Hinz, 1969, Aric *et al.*, 1970 e Von Rad, 1974 *in* Verhoef, 1984), sugerem que este monte é constituído por rocha vulcânica à qual se sobrepõem sedimentos (possivelmente areias calcárias ou calcários biogénicos). Datações de K-Ar realizadas por Wendt *et al.*, (1976 *in* Verhoef, 1984), indicam que este monte será de idade Miocénica, contudo Tucholke e Smoot (1990) sugerem que este monte tenha no máximo 33 Ma. A SE do monte Great Meteor existem dois montes de menores dimensões Small Meteor e Closs (Verhoef, 1984).

III. Metodologia

III.1 Petrografia e Processamento das amostras

Nesta dissertação, a EMEPC disponibilizou um total de 11 superfícies polidas de crostas de Fe-Mn recolhidas em 5 locais distintos, referidos no cap. II.7 (Figura III.1). Numa primeira fase, realizou-se estudo petrográfico detalhado das amostras tendo como principal objectivo a sua caracterização textural. O estudo petrográfico foi realizado com microscópio óptico de luz transmitida e reflectida no Departamento de Geologia na FCUL.

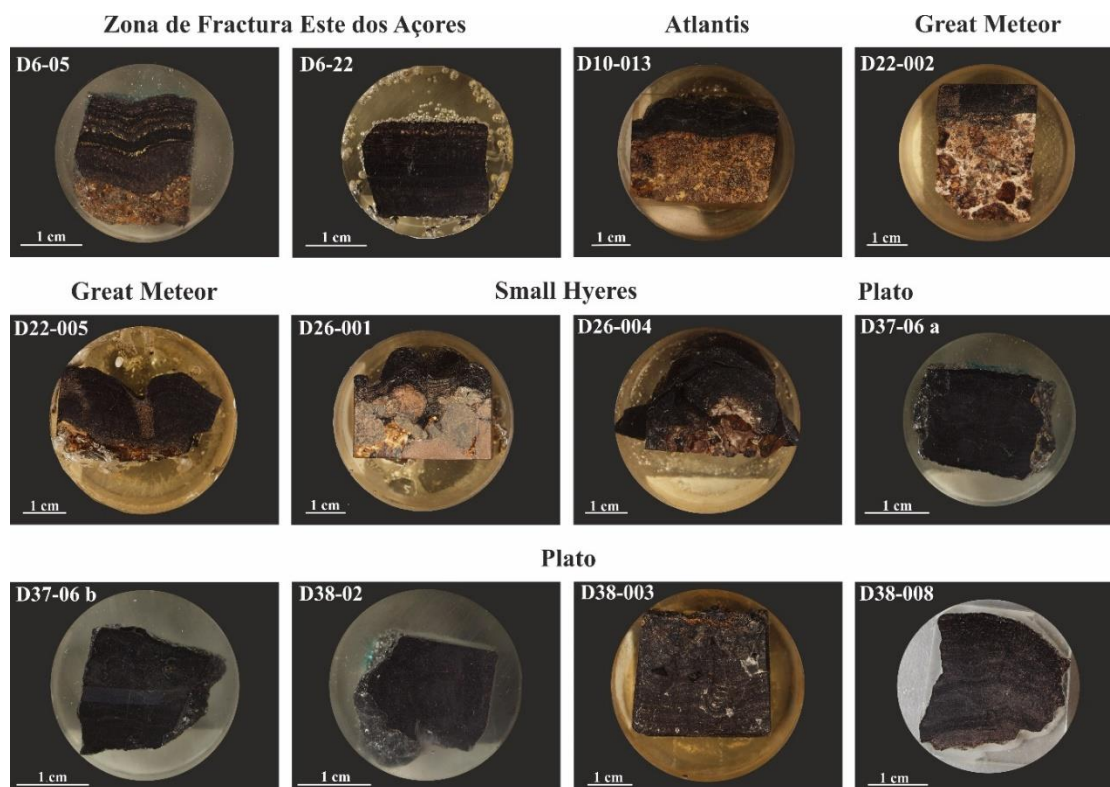


Figura III.1 Superfícies Polidas de Crostas de Fe-Mn em estudo.

Para a realização das análises de LA-ICP-MS e de Microsonda Electrónica, e uma vez que a maioria das superfícies polidas não apresentava dimensão padrão, foi necessário adaptar estas superfícies de modo caberem no porta-amostras de cada equipamento. A alternativa utilizada foi a realização de superfícies espessas, cujo procedimento realizado foi:

- i) Colagem de uma lâmina delgada na superfície polida;
- ii) Corte da superfície polida;
- iii) Polimento da lâmina espessa de modo a que a mesma apresente aproximadamente 3 mm de espessura.

Devido ao elevado grau de porosidade das amostras, para a realização das análises de Microsonda Electrónica, foi ainda necessário colocar as amostras em vácuo (idealmente de um dia para o outro); assim, a câmara da microsonda atingia mais rapidamente as condições de vácuo necessárias para a realização das análises de forma adequada. A tabela III.1 sistematiza as amostras em que foi necessário fazer superfícies espessas e os métodos analíticos utilizados.

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela III.1 Referência das amostras em estudo e método analíticos a que foram sujeitas

Ref. Amostras	Superfície Espessa	SEM	LA-ICP-MS	Microsonda
D6-05		✓	✓	
D6-22		✓	✓	✓
D10-013	✓	✓	✓	
D22-002	✓	✓	✓	
D22-005	✓	✓	✓	
D26-001	✓	✓	✓	
D26-004	✓	✓	✓	✓
D37-06 b		✓	✓	✓
D38-02		✓	✓	✓
D38-003	✓	✓	✓	✓
D38-008	✓	✓	✓	

III.2 Microscópio Electrónico de Varrimento (VP-SEM-EDS)

A utilização do Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) teve como principais objectivos: (i) obtenção de imagem e análises pontuais (que posteriormente foram utilizadas como padrões internos para converter os mapeamentos de LA-ICP-MS em ppm) e (ii) mapeamento químico, com recurso a EDS (*energy dispersive spectroscopy X-ray spectrometer*), em zonas texturais de maior interesse. A utilização deste equipamento permitiu também caracterizar de forma mais detalhada determinados aspectos texturais. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório Hércules da Universidade de Évora. O SEM inclui um detector de electrões secundário, 5 segmentos de detectores de *backscattered electron* e modo de pressão variável (HITACHI 3700N). Para além disso está equipado com um espectrómetro de raios-x BRUKER Xflash 5010SDD, que permite obter análises composicionais por EDS. As condições utilizadas foram: voltagem a 20 kV, corrente entre 74 a 79 μ A e pressão na câmara de 40 Pa.

III.3 Espectrómetro de massa acoplado com sistema de *Laser ablation* (LA-ICP-MS)

O LA-ICP-MS utilizado neste estudo corresponde a um sistema de *laser ablation* CETAC LSX-213 G²⁺, acoplado a ICP-MS Agilent 8800 TriQuad, que se encontra no Laboratório Hércules da Universidade de Évora. A utilização do LA-ICP-MS teve como principal objectivo o mapeamento de secções nas crostas de Fe-Mn, permitindo mapear a distribuição dos elementos ao longo da mesma. Estes mapeamentos correspondem à junção de diversas análises pontuais ao longo de diversos perfis, que foram realizados na perpendicular ao crescimento das crostas (*e.g.* Figura III.2). Os mapeamentos foram realizados nas seguintes condições: feixe de 50 μ m de diâmetro, espaçamento de 40 μ m entre linhas, frequência do laser de 20 Hz, energia do laser 70% e um *scan rate* de 120 μ m/s. O padrão externo utilizado foi o GSE-1G e o NIST-610 foi utilizado como padrão de controlo. Os padrões foram analisados no início e no fim de cada sequência. Os cálculos para determinar as concentrações foram realizados com o software GLITTER®, utilizando o GSE-1G como padrão de referência e FeO₂ como padrão interno, obtido por EDS do SEM. O número de perfis em cada amostra dependeu da espessura da crosta de Fe-Mn. Para as amostras D6-05, D6-22, D10-013, D22-002, D22-005, D26-001, D26-004, D37-06 b foram realizados 50 perfis, D38-002 realizaram-se 46 perfis e para D38-003 e D38-008 foram

Capítulo III. Metodologia

realizados 35 perfis. Os isótopos analisados foram: ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{31}P , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{146}Nd , ^{176}Yb , ^{232}Th .

No final, para além dos mapas com a distribuição dos elementos, também se obtém um ficheiro Excel onde estão agrupadas todas as análises realizadas. A individualização destes perfis permite observar com maior detalhe a distribuição dos elementos ao longo das amostras. Com base nestas análises, foi possível realizar os cálculos descritos nos métodos analíticos. A individualização dos perfis foi realizada do seguinte modo: o topo da amostra foi identificado com a concentração de Mn e a base foi identificada com base na espessura real da amostra. Para além disso, e uma vez que na base da crosta surge frequentemente grande quantidade de material detrítico, considerou-se um *cutoff* de 15 wt% de Fe para delimitar a crosta/substrato, ou seja, considerou-se que todos os valores abaixo de 15 wt% de Fe são substrato rochoso.

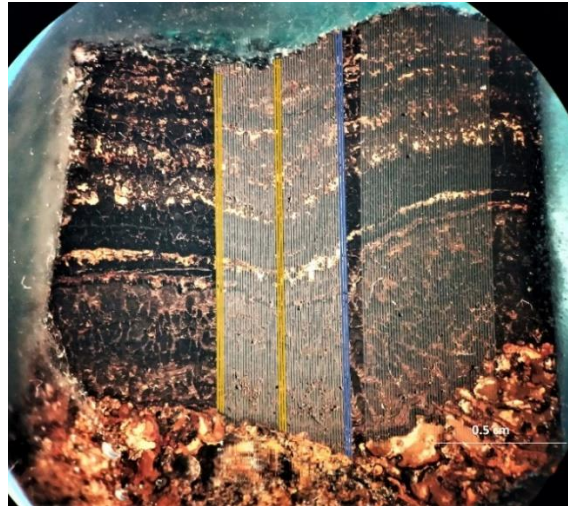


Figura III.2 Perfis realizados no LA-ICP-MS para o mapeamento (amostra D6-05); os perfis foram realizados de topo para base e da direita para a esquerda, ou seja, o perfil 1 corresponde à linha azul mais à direita da imagem tirada em lupa binocular, ampl. 1x.

III.4 Microsonda

A utilização da microsonda incidiu em análises pontuais ao longo dos perfis realizados previamente no mapeamento por LA-ICP-MS com o objectivo de obter dados quantitativos. As análises foram realizadas com a Microsonda Electrónica (MSE JEOL-JXA 8200) que se encontra no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciência da Universidade de Lisboa. Este equipamento é constituído por quatro espectrómetros de dispersão de comprimentos de onda (WDS) e um de espectrómetro de dispersão de energia (EDS), um detector de electrões secundário, um detector de electrões retrodifundidos e seis cristais analisadores (LIF, LIFH, PET, PETH, TAP e LDE2). As análises foram realizadas com um feixe de 15 μm de diâmetro, 5.002×10^{-9} A de intensidade de corrente e 15 kV de potencial de aceleração.

III.5 Processamento de Dados Analíticos

III.5.1 Média Móvel

De modo a perceber melhor as tendências química presentes em cada amostra, bem como harmonizar os dados recolhidos, optou-se por utilizar a média móvel no estudo dos perfis químicos. O método consiste no cálculo da média usando um sub-conjunto de pontos do perfil, numa janela centrada em cada ponto analisado. O efeito é a suavização do perfil para permitir uma melhor visualização das variações entre camadas eliminando a variabilidade entre pontos analisados. A janela da média móvel inclui 5 termos (pontos) consecutivos relativos ao ponto central. Não é possível calcular uma média móvel de 5 termos nos dois pontos finais/inicias nos extremos do perfil. Para o efeito usou-se a análise do primeiro e último ponto individualmente, e para o cálculo no ponto seguinte/anterior, a média móvel é calculada

com apenas 3 termos. É importante referir que os perfis não apresentam todo o mesmo comprimento e frequentemente a última média calculada consiste no valor de apenas um ponto conforme explicado anteriormente.

III.5.2 Datação das crostas

Existem diversos métodos que permitem estimar a idade das crostas, porém nesta dissertação apenas serão utilizados os modelos empíricos, abaixo descritos. Os dados utilizados nos cálculos correspondem ao 3 primeiros perfis obtidos no LA-ICP-MS, assinalados na Figura III.2 a azul.

III.5.2.1 Método de Puteanus e Halbach

A equação de Puteanus e Halbach (1988) admite que o fluxo de Co ao longo do crescimento da crosta é constante e que quanto maior a taxa de crescimento da mesma menor será o seu conteúdo em Co. Assim, é possível aplicar a seguinte equação empírica (equação 3.1):

$$G \text{ (mm Ma}^{-1}\text{)} = \frac{1.28}{[Co \text{ (}\%\text{)} - 0.24]} \quad 3.1$$

que é válida para concentrações de $0.24\% \leq Co \leq 2\%$. Nas crostas mais antigas, a base tende a apresentar impregnações de fosfatos, permitindo separar a porção mais antiga da mais recente. Estas impregnações levam à diluição e a dissolução química das crostas e consequentemente ao decréscimo da concentração de Co. Para compensar esta diminuição utiliza-se as seguintes equações (equação 3.2 e 3.3):

$$Co^{(x)'} = Co^{(x)m} \frac{Mn/Co^{(x)}}{Mn/Co^{(b)}} \quad 3.2$$

$$Co^{(x)''} = Co^{(x)'} (1 - 0.05\Delta P)^{-1} \quad 3.3$$

Onde, $Co^{(x)'}$ corrige a concentração de Co na camada x da porção mais antiga que foi sujeita a fosfatização, $Co^{(x)m}$ corresponde à concentração de Co medida na camada x da porção mais antiga da crosta; $Mn/Co^{(x)}$ é a razão Mn/Co medida na camada x da porção mais antiga; $Mn/Co^{(b)}$ é a razão Mn/Co medida na fronteira entre a porção mais antiga e a mais recente da crosta; $Co^{(x)''}$ corrige novamente a concentração de Co na camada x da porção considerada como antiga, ΔP é a diferença entre a quantidade de apatite que existe na porção mais antiga da camada x e o valor médio que existe na porção mais recente.

III.5.2.2 Método de Manheim e Lane-Bostwick

Partindo do pressuposto que a concentração de cobalto é um indicador da taxa de acumulação da crosta, a expressão proposta por Manheim e Lane-Bostwick (1988) é expressa do seguinte modo (equação 3.4 e 3.5):

$$w_{Co}^n = \frac{w_{Co} \times 50}{w_{Fe+Mn}} \quad 3.4$$

$$R = \frac{6.8 \times 10^{-1}}{(w_{Co}^n)^{1.67}} \quad 3.5$$

Onde w_{Co}^n é a normalização do peso do Co, w_{Fe+Mn} corresponde ao peso percentual do Fe+Mn, w_{Co} é a concentração de Co e R (mm/Ma) corresponde à taxa de acumulação.

III.5.3 Métodos gráficos para a origem dos metais

III.5.3.1 Método de Bonatti

O método de Bonatti *et al.* (1972 in Conceição, 2013) é frequentemente utilizado para distinguir a génese dos óxidos de Fe-Mn (diagenético, hidrogenético e hidrotermal), podendo ser aplicado nos diversos depósitos minerais do fundo do mar. Este método consiste num gráfico ternário que relaciona as concentrações de Mn, Fe, (Cu+Ni+Co)×10. Marino *et al.* (2016 e autores aí mencionados) refere que as amostras que se projectam no campo diagenético apresentam razões de Mn/Fe >2.5, estão enriquecidas em Cu e Ni e empobrecidas em Co; as amostras que se projectam no campo hidrogenético apresentam razões de Mn/Fe <1 e apresentam concentrações elevadas de Cu+Ni+Co; por fim as que se projectam no campo hidrotermal apresentam razões de Mn/Fe variáveis com concentrações baixas de Cu+Ni+Co.

III.5.3.2 Método de Discriminação da génese com base nas REE

Este método de discriminação da génese com base em REE foi desenvolvido por Bau *et al.* (2014) e permite distinguir a origem (hidrotermal, hidrogenética ou diagenética) dos diferentes oxi-hidróxidos presentes nos depósitos marinhos. Os autores consideram que os diagramas típicos que permitem distinguir estes oxi-hidróxidos não distinguem com precisão os oxi-hidróxidos hidrotermais dos diagenéticos. Assim, propõem dois diagramas que se baseiam no conteúdo em terras raras e Y. Os autores optaram por estes elementos pelo seu comportamento coerente num meio ambiente marinho e por serem frequentemente medidos durante os estudos deste tipo de depósitos. Os diagramas em causa são: (i) Ce_{SN}/Ce_{SN*} vs a concentração de Nd e (ii) Ce_{SN}/Ce_{SN*} vs Y_{SN}/Ho_{SN} , sendo $Ce_{SN*} = 0.5 \times La_{SN} + 0.5 \times Pr_{SN}$ ou $Ce_{SN*} = 0.67 \times La_{SN} + 0.33 \times Nd_{SN}$. O SN significa valor normalizado com o *Post-Archean Australian Shale* (PAAS).

No diagrama Ce_{SN}/Ce_{SN*} vs a concentração de Nd, os oxi-hidróxidos de Fe-Mn hidrotermais diferem significativamente dos restantes, apresentando anomalias de Ce negativas a inexistentes e baixas concentração de Nd. Os oxi-hidróxidos de Fe-Mn diagenéticos demonstram anomalias negativas de Ce, mas os seus valores de Nd são superiores do que os valores hidrotermais. As crostas de Fe-Mn hidrogenéticas tipicamente apresentam anomalia de Ce positiva e concentrações de Nd > 100 mg/kg. Diversos estudos referidos pelos autores sugerem que durante a precipitação dos oxi-hidróxidos de Fe-Mn ao longo da coluna de água, há uma clara fraccionação dos REE, conduzindo a que posteriormente sejam observadas anomalias nas suas concentrações. No diagrama de Y_{SN}/Ho_{SN} verifica-se que os depósitos hidrotermais apresentam anomalias de Y positivas e os hidrogenéticos anomalias negativas de Y. Os dados utilizados correspondem à média móvel de 9 perfis adquiridos com o LA-ICP-MS (assinalados a amarelo e a azul na Figura III.2). Os valores de PAAS utilizados para a normalização foram retirados de Taylor & McLennan (1985 in McLennan, 1989) e encontram-se na tabela III.2. Os valores de PAAS correspondem à média de 23 xistos de idade pós-Arcaica recolhidos na Austrália, e considera-se que a sua concentração média de terras raras é semelhante à média da crosta continental superior (Taylor e McLennan, 1985 in McLennan, 1989).

Tabela III.2 Valores de PAAS adaptados de Taylor e McLennan (1985 in McLennan, 1989).

	ppm
La	38.2
Ce	79.6
Nd	33.9

IV. Caracterização Petrográfica

IV. 1 Microscopia Óptica

O estudo petrográfico das superfícies polidas ao microscópio óptico incidiu nas crostas de Fe-Mn e não no substrato rochoso presente em algumas superfícies. Este estudo demonstrou que as crostas de Fe-Mn são constituídas por uma massa cinzenta homogênea nanocristalina, que em polaróides cruzados é isotrópica (Figura IV.1). Pontualmente, observaram-se pequenos leitos de maior reflectância, que não apresentam continuidade ao longo das camadas nem surgem associados a nenhuma textura particular (*e.g.* D37-06 b). A nível textural, foram identificadas texturas maciças (Figura IV 1- G1 e G2), laminares (Figura IV 1- F), colunares (Figura IV 1- B), botrioidais, heterogêneas (Figura IV 1- A) e “micronodular” (Figura IV 1- C e D). Hein *et al.* (1992 *in* Hein *et al.*, 2000), sugere que estas variações texturais reflectem variações da energia da coluna de água durante a precipitação dos óxidos. Assim, a textura heterógena (textura com maior grau de porosidade) reflecte ambiente de maior energia, a textura colunar, botrioidal e “micronodular” reflectem ambientes de energia intermédia, e a textura laminar e maciça reflectem ambientes de menor energia. De modo geral, as amostras apresentam grande variação textural, da base para topo, tendo-se identificado com maior frequência as texturas botrioidais, colunares e “micronodulares”. A nível textural, não foi possível encontrar uma relação entre as amostras. Contudo, verifica-se que tendencialmente no topo, as amostras apresentam textura botrioidal a “micronodular”, como também observado por Conceição (2013).

Em algumas amostras, foram igualmente identificados pequenos níveis com bioclastos, representando possíveis níveis sedimentares (*e.g.* D6-05, D6-22 e D37-06 b). Na amostra D6-05 foram individualizados pelo menos quatro, e nas amostras D6-22 e D37-06 b apenas foi identificado um. Nas três amostras, a textura acima e abaixo destes níveis tende a ser botrioidal bem desenvolvida. No topo da amostra D37-06 b a textura é laminar a maciça, e observam-se os pequenos leitos de maior reflectância. Num dos extremos do topo, surge uma zona de forma oval com textura “micronodular” a botrioidal distinta do resto da amostra. O contacto desta zona com o resto da crosta é marcado por domínio de menor reflectância e pelos leitos de maior reflectância (Figura IV.5).

Nas amostras do monte Great Meteor e a D26-001 (do monte Small Hyeres) identificam-se zonas no interior da crosta com textura botrioidal bem desenvolvida ou botrioidal/“micronodular”, que lateralmente passam de laminares a maciças (Figura IV 1- E). Esta variação textural pode ser explicada pela morfologia botrioidal das crostas. Assim, os domínios entre os botrioides correspondem aos domínios de textura botrioidal a “micronodular”, e as zonas no interior dos botrioides às zonas com textura laminar a maciças.

Capítulo IV. Caracterização Petrográfica

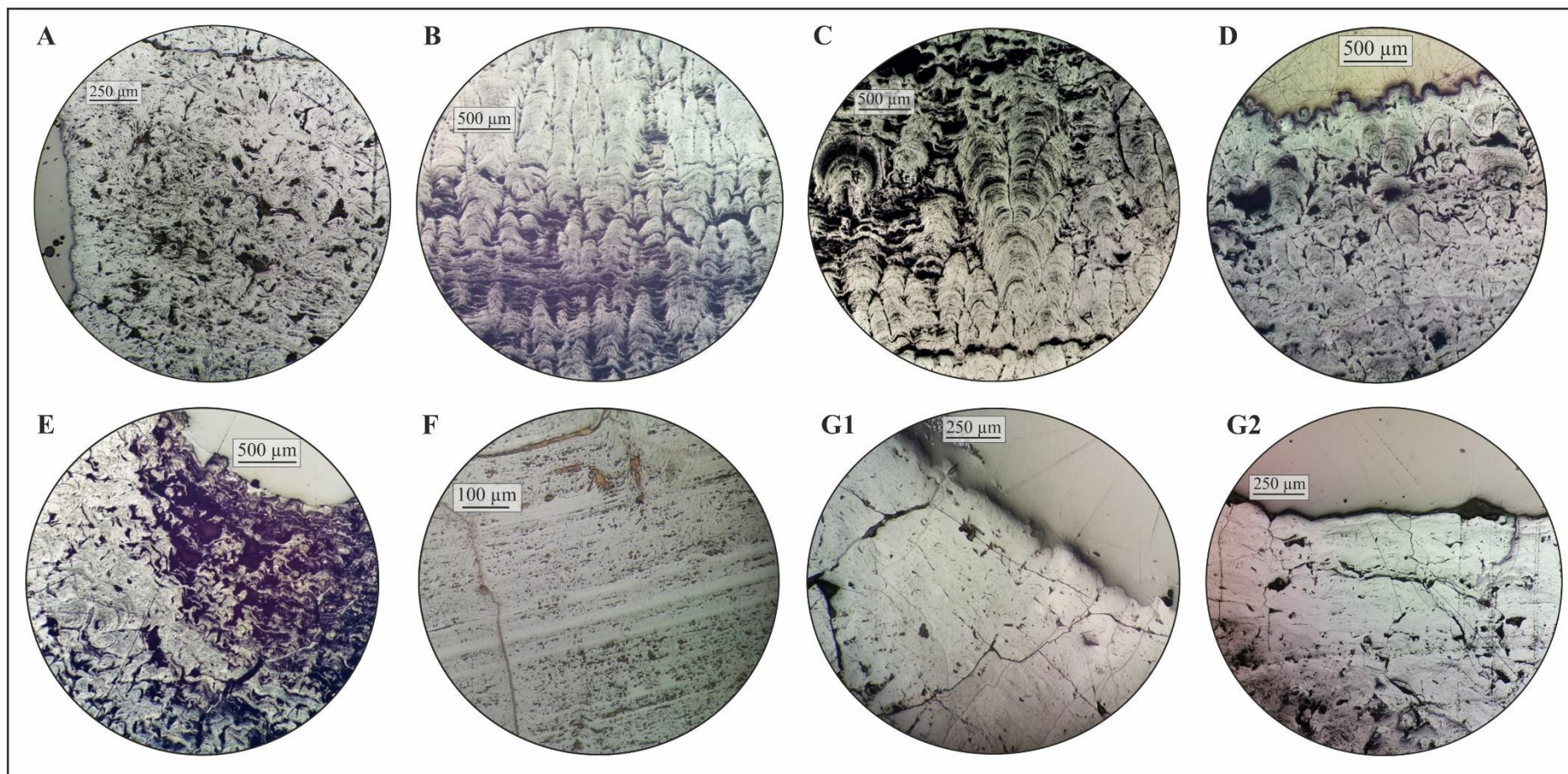


Figura IV.1 Fotomicrografias de exemplos texturais observados nas superfícies polidas, em luz reflectida e polaróides //: (A) textura heterógenea presente na amostra D37-06 b (objectiva: 10x); (B) textura colunar presente na amostra D6-22, onde é possível observar a transição vertical de uma zona de maior porosidade para uma zona de menor porosidade (objectiva: 5x); (C) transição de textura “micronodular” para colunar presente na amostra D6-22 (objectiva: 5x); (D) textura “micronodular” pouco insipiente no topo da amostra D22-005 (objectiva: 5x); (E) transição lateral de textura colunar com pouca porosidade para textura colunar e heterógenea com porosidade elevada, presente na amostra D26-001, (objectiva: 5x); (F) textura laminar presente na amostra D38-003 (objectiva: 20x); (G) textura maciça presente no topo da amostra D26-001 (objectiva: 10x; G1) e presente no topo da amostra D37-06 b (objectiva: 10x; G2)

IV.2 SEM

A observação das amostras em SEM permitiu caracterizar os aspectos texturais identificados na petrografia com maior precisão, bem como determinar a composição química das crostas em locais de maior interesse. Embora este instrumento permita observar as amostras com elevada ampliação, não foi possível individualizar os minerais ricos em Mn dos amorfos ricos em Fe. Os leitos de maior reflectância, mencionados (cap. IV.1), ocorrem de forma aleatória ao longo das amostras, concordantes com a textura e não apresentam continuidade ao longo da camada (Figura IV.3: A, B e C). Os mapeamentos por EDS no SEM confirmaram que estes leitos estão enriquecidos em Fe. Também foram observadas zonas de menor reflectância enriquecidas em Ca e discordantes com a textura (Figura IV.3: D, E, F). Pensa-se que correspondam a pequenos precipitados de Ca. Em crostas de Fe-Mn colhidas em montes perto das ilhas Canárias, também foram identificados leitos de minerais detríticos (*e.g.* plagioclase, espinela, dolomite, entre outros) cimentados por cimento carbonatado, no meio dos leitos de óxidos de Fe e Mn (Quevedo-González *et al.* 2016).

No topo da amostra D26-004 observaram-se bioclastos, contudo não foi possível identificar a que espécie pertencem. Estes bioclastos têm forma de ferradura, não apresentam estrutura interna e são bastante porosos. De modo geral, a fronteira entre o bioclasto e a crosta é bem definida (Figura IV.2). Ocasionalmente essa fronteira surge mal definida, sugerindo que tenha havido dissolução do esqueleto e posterior precipitação de óxido de Fe. Uma porção da fronteira substracto rochoso/crosta de Fe-Mn desta amostra, é delimitada por um mineral enriquecido em Al, K, Si e Na, que poderá pertencer ao grupo dos zeólitos.

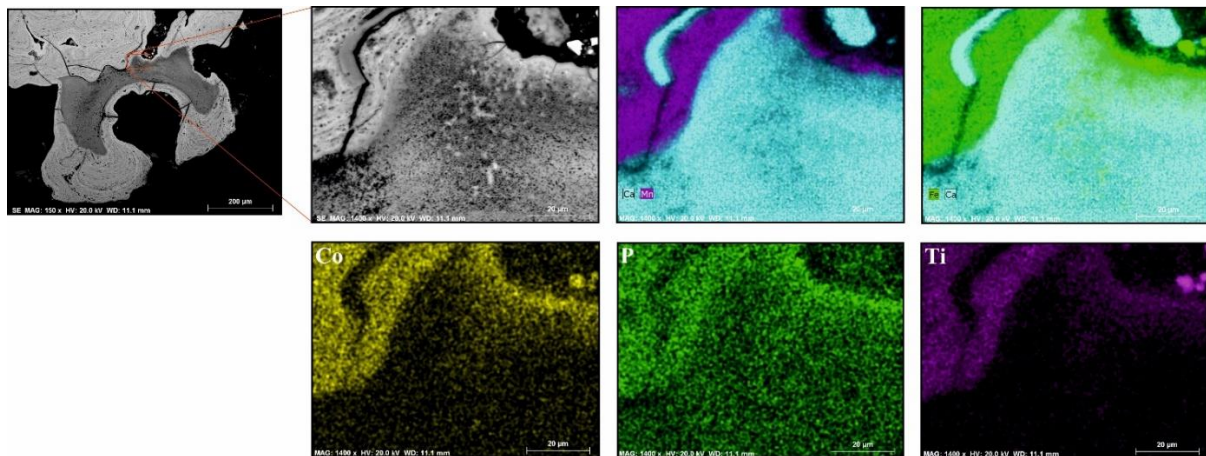
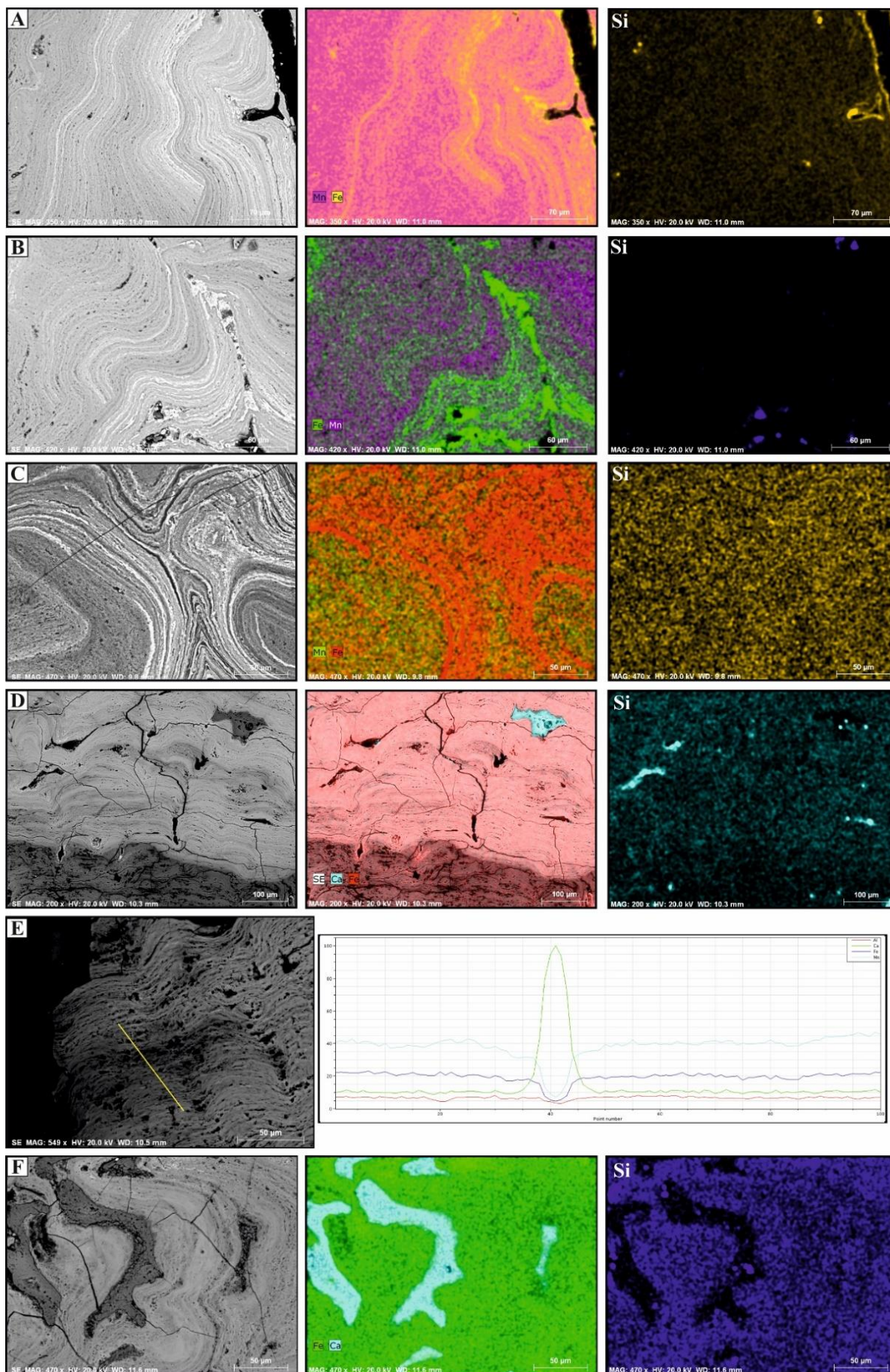


Figura IV.2 Mapeamento por SEM de um bioclasto presente no topo da amostra D26-004; a figura no canto superior esquerdo e a do lado são imagens de backscatter e as restantes aos elementos e combinações de elementos de maior relevância.

Capítulo IV. Caracterização Petrográfica

Figura IV.3 Mapas composicionais realizados no EDS do SEM. A primeira imagem corresponde à backscatter e as restantes às concentrações de elementos ou sua combinação, de maior relevância: A, B e C pormenor dos leitos de maior reflectância enriquecidos em Fe; o mapa A e B realizados na amostra D26-004, ambos na base da amostra; mapa C realizado na amostra D38-003, junto à base; D, E e F pormenor do precipitados ricos em Ca; mapa D e perfil E realizados na amostra D37-06 b (o perfil foi realizado a meio da amostra) e F na amostra D38-008 no topo da amostra

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte



Capítulo IV. Caracterização Petrográfica

Na amostra D38-003 (Figura IV.4 A), é possível observar uma estrutura circular rodeada por óxidos de Fe-Mn. Por esta estrutura apresentar forma circular tão perfeita pensou-se tratar-se de um fragmento bioclástico, com posterior precipitação dos óxidos de Fe-Mn. Todavia, esta estrutura apenas contém Fe e Mn e, como tal, o mais provável é tratar-se de um botrioide que se desenvolveu com um ângulo diferente dos restantes. Assim, a estrutura circular resulta da orientação do corte da amostra.

O estudo mais cuidadoso das fronteiras entre as texturas demonstrou que estas zonas estão frequentemente mais enriquecidas em Fe em comparação com o Mn. Comparando os mapas obtidos no EDS do SEM para o Fe, Mn e Si (Figura IV.4 B), verifica-se que este enriquecimento em Fe não se deve à presença de material detrítico. Este aspecto também foi observado por Yeo *et al.* (2018), contudo os autores associam este enriquecimento à presença de material detrítico, como por exemplo argilas.

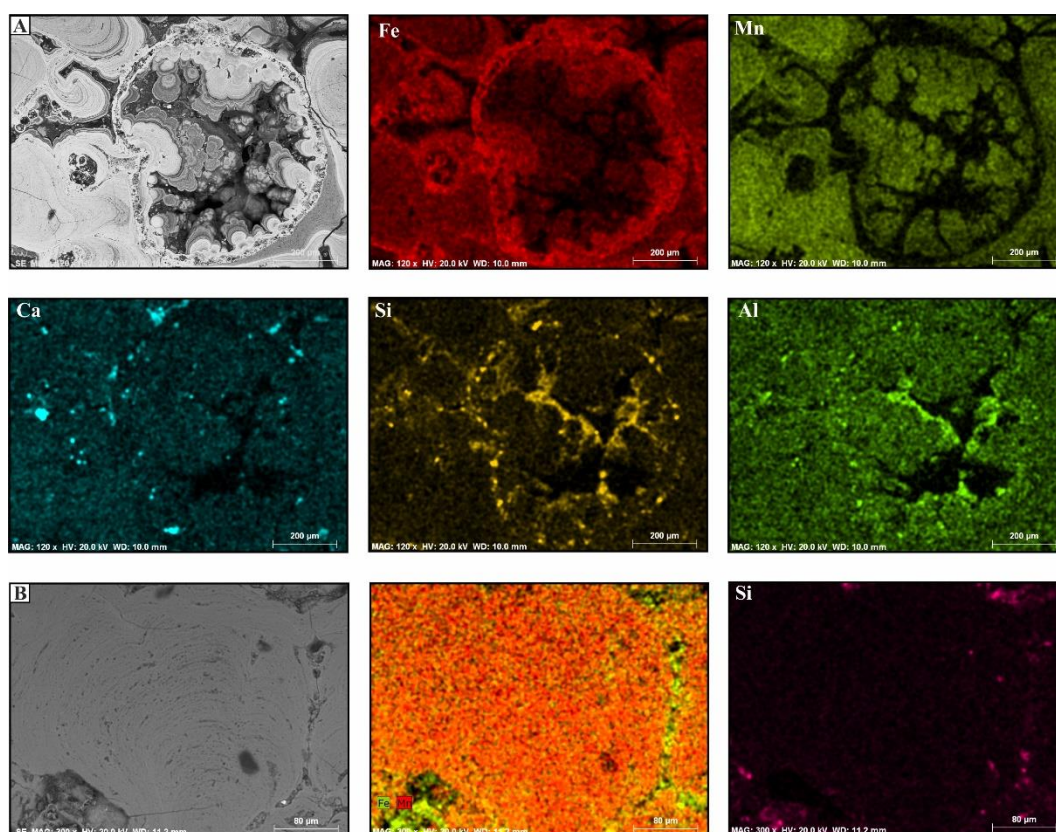


Figura IV.4 Mapas realizados no SEM. A primeira imagem corresponde à imagem de backscatter e as restantes às concentrações de elementos ou sua combinação, de maior relevância; A- textura botrioidal na base da amostra D38-003; B- enriquecimento em Fe junto da fronteira da estrutura “micronodular”, mapeamento realizado no topo da amostra D22-005.

Por fim, no topo da amostra D37-06 b observa-se domínio da crosta com textura distinta da restante (Figura IV.5). As análises pontuais realizadas por LA-ICP-MS (área 9- 4 análises pontuais e área 10- 1 análise pontual) indicam que o domínio de textura “micronodular” apresenta composição diferente do resto da crosta. O domínio oval contém quantidades de Fe muito superiores às de Mn (4 análises pontuais com valor médio de Fe de 26.87 wt% e de Mn de 16.54 wt%), em comparação com as análises pontuais realizadas no resto da amostra que apresentam quantidades de Mn superiores às de Fe (4 análises pontuais com valores médios de Mn de 24.10 wt% e de Fe de 22.12 wt%). Estas diferenças composicionais permitem colocar duas hipóteses sobre origem deste domínio: (1) a zona oval corresponde a um fragmento de outra crosta posteriormente incorporado nesta ou; (2) poderá corresponder a um fragmento desta crosta que foi incorporado no processo de crescimento normal da crosta.

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

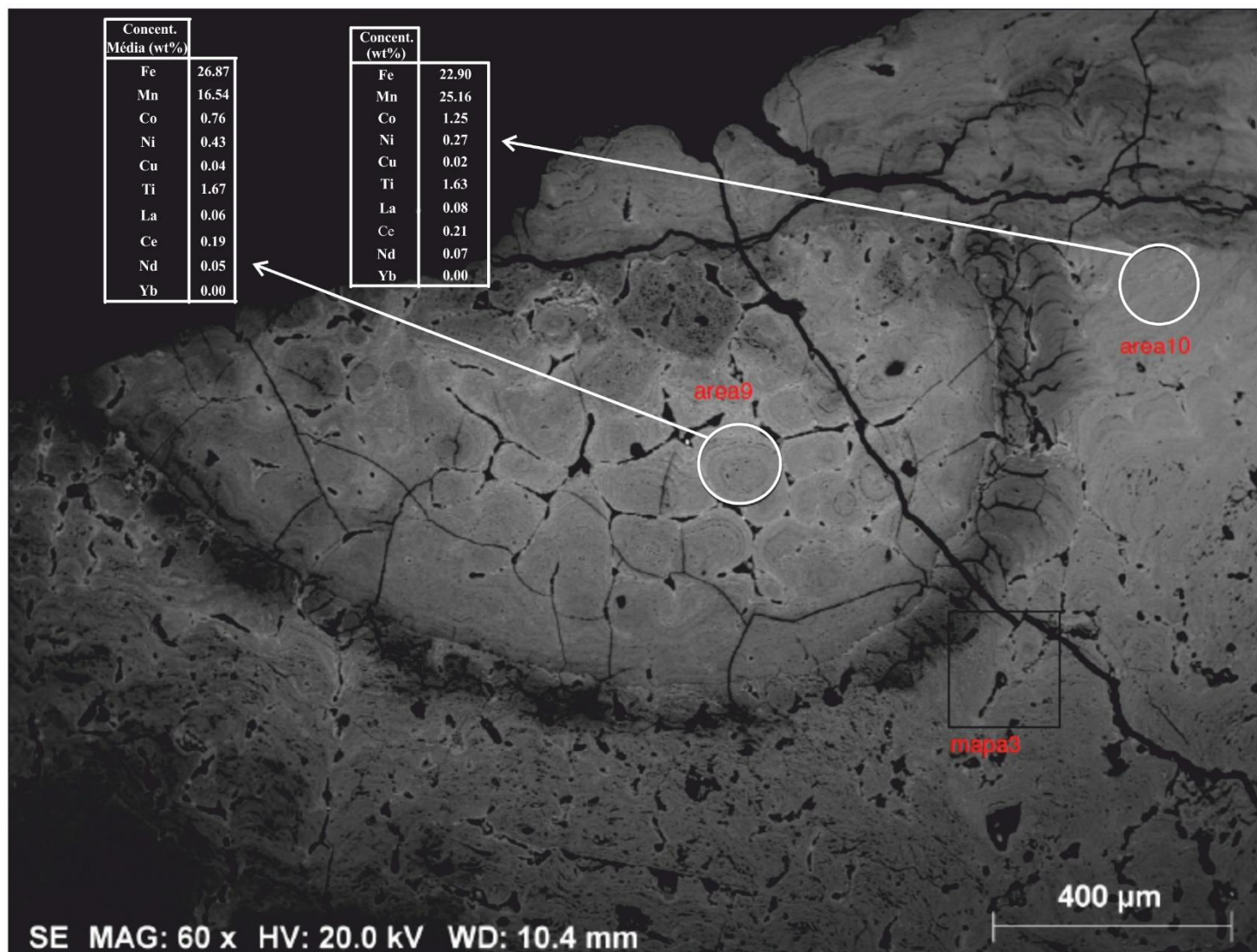


Figura IV.5 Imagem de backscatter retirada no SEM que mostra a presença de uma porção da crosta com textura distinta da restante; concentrações adquiridas por análise pontuais de LA-ICP-MS (wt%); figura pertence ao topo da amostra D37-06 b

IV.3 Mapeamento por LA-ICP-MS

O mapeamento das amostras através da técnica de LA-ICP-MS permitiu identificar os domínios enriquecidas nos elementos de maior interesse e correlacioná-las com as texturas caracterizadas na petrografia (cap. IV.1). Numa primeira observação dos mapeamentos é clara a existência de variação composicional vertical, pondo em evidência contrastes químicos existentes entre camadas (Figura V.6 A-E). Na amostra D6-05 (Figura V.6 A), estes contrastes são facilmente identificáveis, observando-se alternância de camadas enriquecidas em Mn com camadas enriquecidas em Fe. Pontualmente, também se observa uma ligeira variação horizontal, como por exemplo o mapeamento do Al na amostra D6-22. As descrições das associações elementares referidas em seguida referem-se apenas às crostas de Fe-Mn. As associações observadas no substrato rochoso serão tratadas em separado.

De modo geral, as crostas de Fe-Mn são essencialmente constituídas por Mn e Fe cuja distribuição não parece obedecer a nenhum critério específico. Estes elementos apresentam correlação negativa, verificando-se que as zonas de maior enriquecimento em Mn coincidem com as zonas de maior empobrecimento em Fe, como tinha sido observado nos mapeamentos de EDS realizadas no SEM. Frequentemente associados aos enriquecimentos em Fe também se observam enriquecimentos em Sc e V.

Por norma, a distribuição do P na maioria das amostras parece estar associado ao Fe (*e.g.* amostras do monte Plato, Figura V.6 D e E). Porém, nas amostras D6-05 e do monte Small Hyeres esta relação não é tão clara (Figura V.6 A e C). Nestas amostras, o P apresenta distribuição homogénea nas crostas, surgindo com maiores concentrações no substrato rochoso. O Ti surge geralmente associado ao Fe, excepto na amostra D10-013 que está concordante com os enriquecimentos em Si e Al. O facto de o Ti surgir associado ao Si e ao Al sugere que possa ser de origem detrítica. O Co e Ni estão frequentemente associados aos enriquecimentos em Mn. Também o Mg apresenta, por norma, correlação com Mn. No entanto, nas amostras da ZFEA e D38-003, o Mg encontra-se sobretudo associado ao Al. Na amostra D37-06 b observa-se uma zona discordante onde o enriquecimento em Mg coincide com o enriquecimento em Al, contudo no resto da amostra o Mg encontra-se associado ao Mn.

Os mapeamentos do Si, Al e Ca (43 e 44) revelam que, na maioria das amostras estes elementos surgem associados à fracção detrítica. A Si e Al frequentemente apresentam empobrecimento de base para topo da crosta, sendo mais evidente na distribuição do Al (*e.g.* D10-013 e D26-001). Em algumas amostras, estes elementos surgem enriquecidos junto de zonas de fractura. De modo geral, o Ca também se distribui de forma homogénea ao longo da crosta. Pontualmente observam-se zonas de maior enriquecimento que se localizam maioritariamente no topo das amostras ou no preenchimento de fracturas. Os enriquecimentos em Cu coincidem maioritariamente com os enriquecimentos dos elementos típicos da fase detrítica (Al e Si). Todavia em amostras recolhidas no mesmo local, este elemento pode apresentar correlações distintas com os restantes elementos. Por exemplo, na amostra D6-05 o Cu parece estar associado com o Mn e na amostra D6-22 parece estar associado com o Si. Nas amostras D22-002, D26-001 e D38-003, os domínios mais enriquecidas em Cu coincidem com as zonas enriquecidas em Al; e nas amostras D22-005, D38-02 e D38-008 coincide com as zonas enriquecidas em Si. Por fim, na amostra D37-06 b este elemento parece correlacionar-se com o Mg e Al numa zona de descontinuidade, e com o Mn perto do topo.

Os mapeamentos das terras raras analisadas (La, Ce, Nd e Yb) são correlacionáveis entre si, apresentando zonas de maior enriquecimento no topo da amostra. No entanto, em algumas amostras o Ce apresenta camadas com enriquecimentos distintos, resultantes da modificação do estado de oxidação do Ce de +3 para +4. Assim, quando o Ce tem valência +3, semelhante aos restantes lantanídeos, os seus enriquecimentos coincidem com os restantes elementos do grupo das terras raras (Akagi e Masuda, 1998). Quando tem valência +4, tem um comportamento diferente dos restantes lantanídeos e vai apresentar enriquecimentos distintos (*e.g.* D22-002 e D37-06 b).

Embora a composição química do substrato rochoso não seja o principal objectivo desta dissertação, em algumas amostras analisou-se uma porção do mesmo, permitindo identificar os seus constituintes principais. Os substratos rochosos são essencialmente constituídos por Si e Al, podendo ter associado Ti, Mg, Sc e P. Algumas amostras (*e.g.* D26-004 e D37-06 b) registam igualmente enriquecimentos em REE.

Destaca-se ainda a singularidade do mapeamento da amostra D6-05 em relação à outra amostra recolhida no mesmo local D6-22, igualmente observada por Conceição (2013) que considerou existirem 2 grupos de crostas distintos na ZFEA: (i) os óxidos de Fe-Mn alternam com laminações amareladas de sedimentos (os óxidos precipitaram à volta de clastos carbonatados ou de sedimentos) - amostra D6-05; (ii) crostas mais maciças onde não são observadas tantas laminações amareladas de sedimentos – amostra D6-22. Contudo, a autora afirma que as crostas do tipo (ii) apresentam espessuras ≤ 2 mm, o que não se verifica na amostra D6-22 com 13.20 mm de espessura.

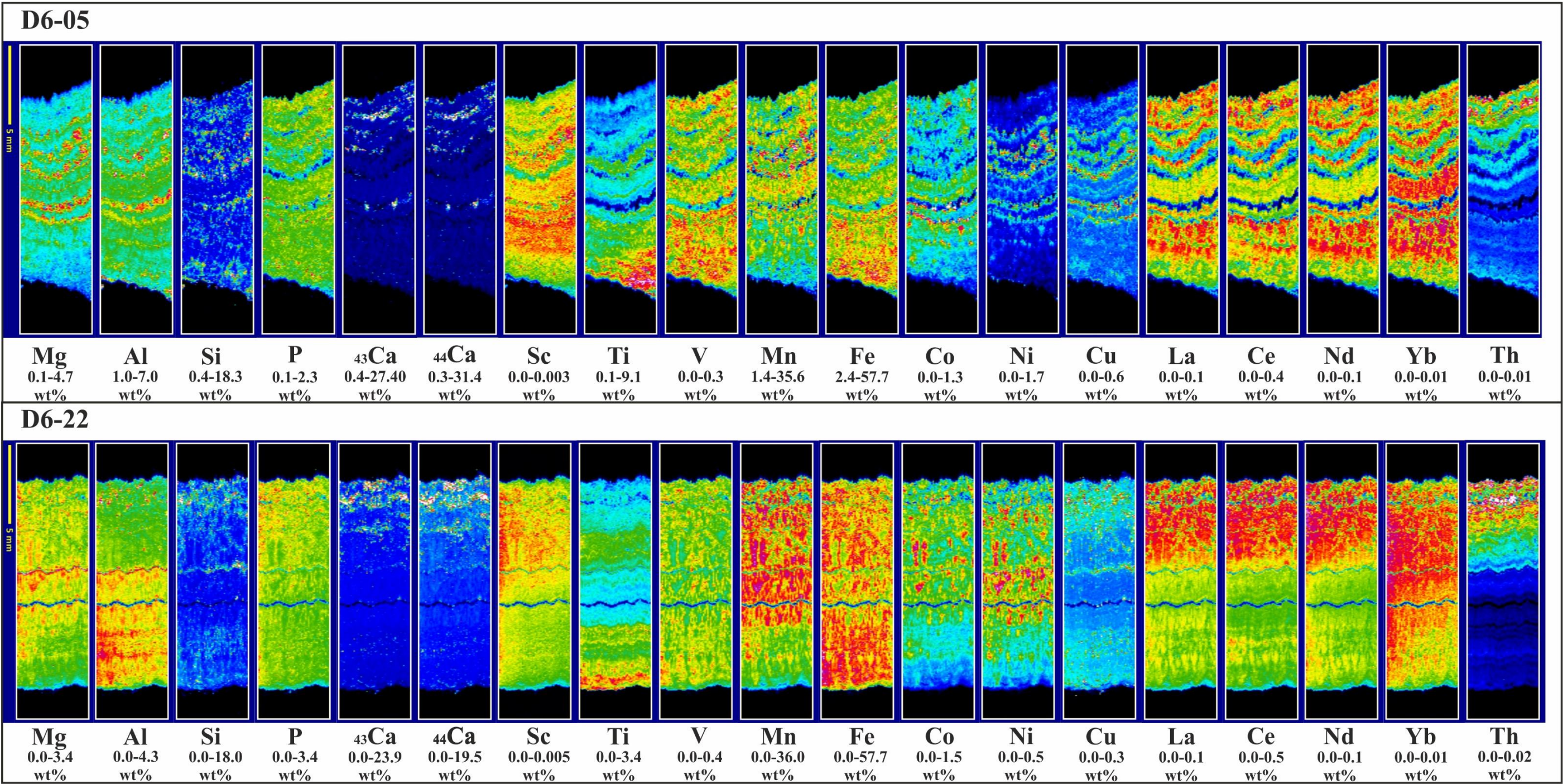


Figura IV.6 A Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras da ZEFA; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valore mais altos.

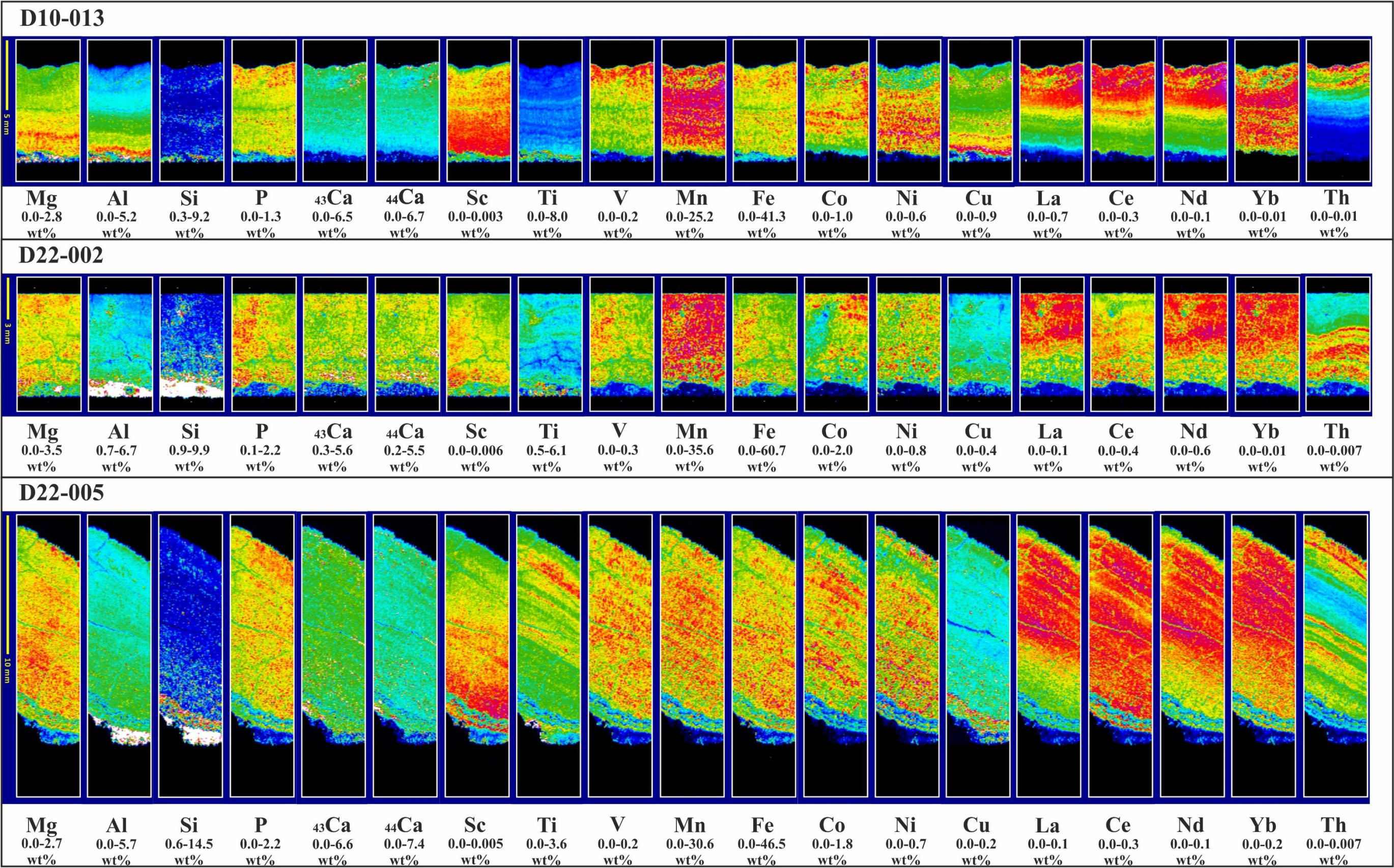


Figura IV.6 B Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras do monte Atlantis e Great Meteor; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valore mais altos.

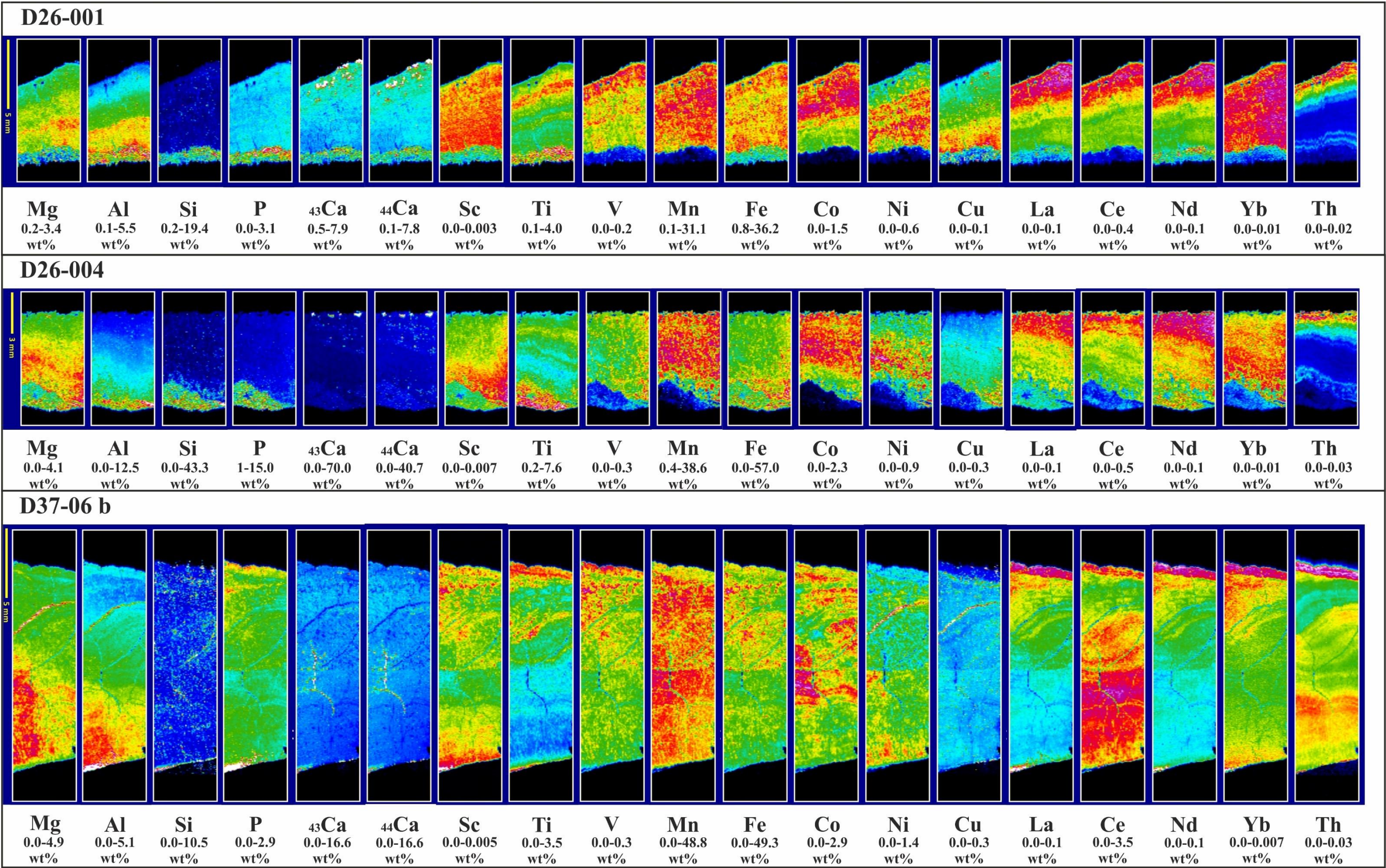


Figura IV.6 C Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras do monte Small Hyeres e D37-06 b; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valore mais altos.

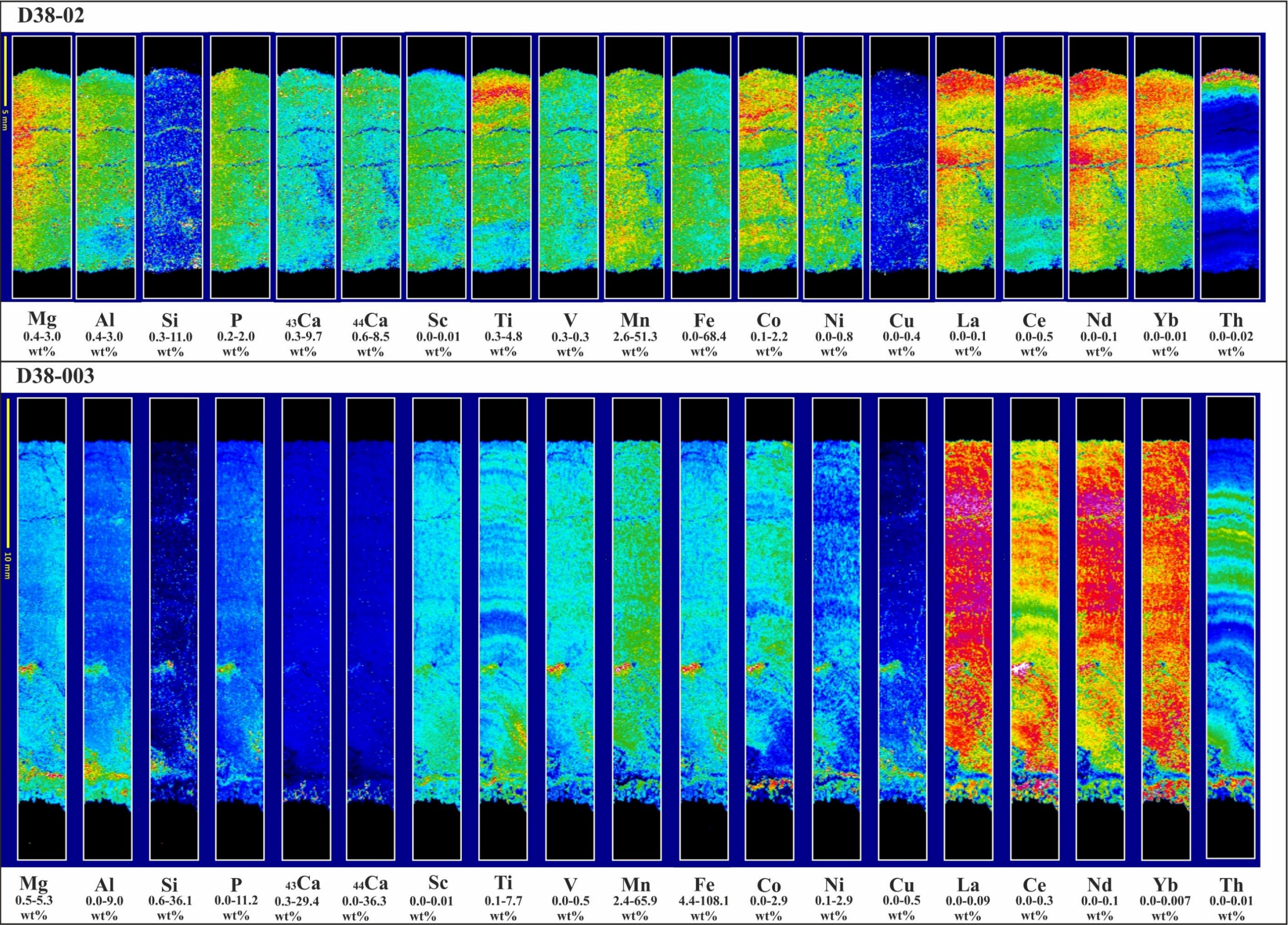


Figura IV.6 D Mapeamento por LA-ICP-MS de secções das amostras D38-02 e D38-003; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valore mais altos.

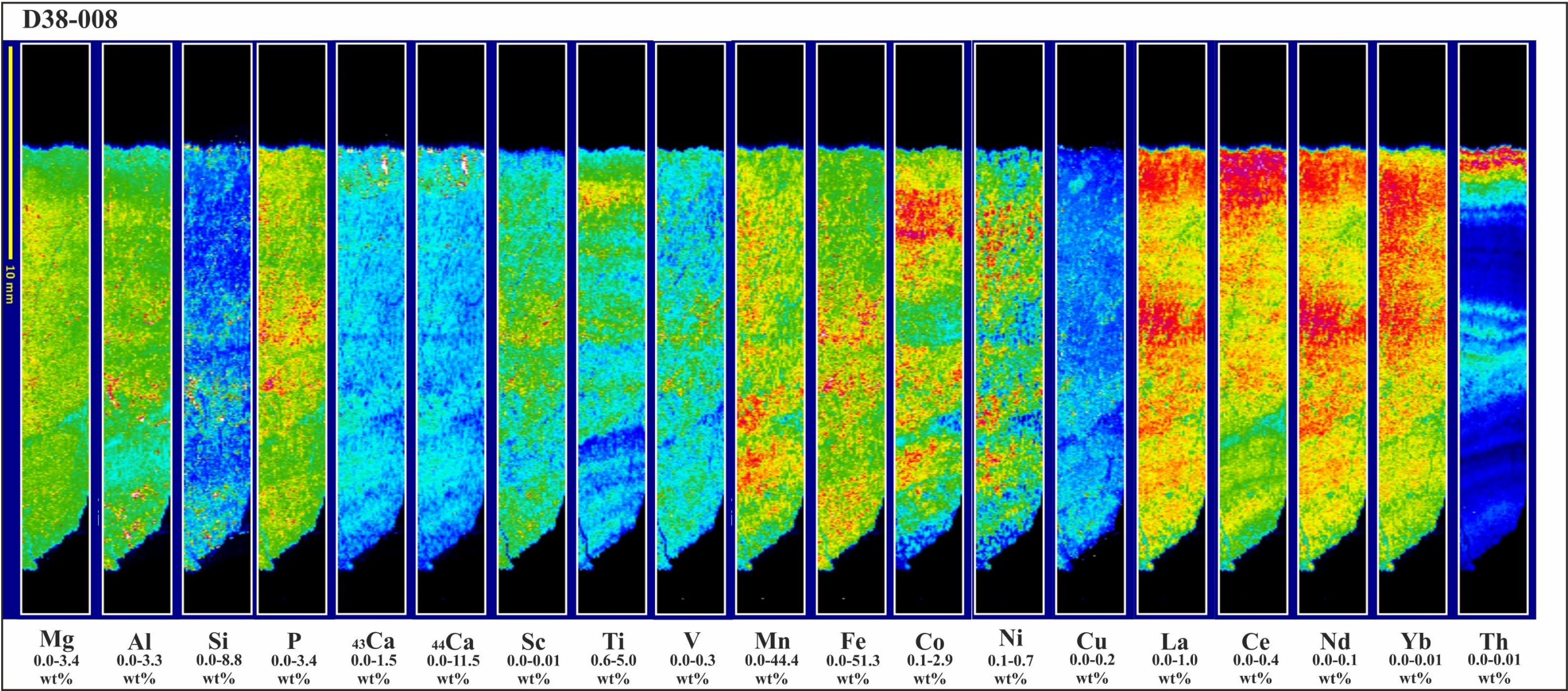


Figura IV.6 E Mapeamento por LA-ICP-MS de secções da amostra D38-008; os valores em baixo de cada figura estão em wt% e corresponde à escala de cores presente em cada mapa; as figuras estão orientada de topo para base, sendo que o topo da amostra corresponde à zona perto da escala e a base corresponde à zona oposta (perto dos elementos e da sua concentração); as cores mais frias correspondem a valores mais baixos e as cores mais quentes a valore mais altos.

V. Caracterização Geoquímica

No presente capítulo são apresentados os resultados de composição química obtidos com base nas análises pontuais realizadas durante o mapeamento por LA-ICP-MS. A partir destes dados foi possível: i) estimar as concentrações médias dos diferentes elementos em cada amostra; ii) observar com maior detalhe a variação da concentração dos elementos de maior interesse (i.e. Fe, Mn, Co, Ni e Cu) em perfis perpendiculares ao desenvolvimento das bandas de crescimento de cada amostra; iii) avaliar as correlações inter-elementares, iv) classificar a origem dos óxidos de Fe e Mn com recurso ao diagrama de Bonatti *et al.*, (1972 in Conceição, 2013) e de Bau *et al.*, (2014); v) cálculo da idade mínima das amostras com recurso aos métodos de Manheim e Lane-Bostwick (1988) e Puteanus e Halbach (1988), e vi) conjugação das idades das camadas da amostra D38-008 com dados isotópicos permitindo estabelecer relações paleoceanográficas. É de salientar que os resultados obtidos para a amostra D37-06 b, recolhida no monte Plato, foram tratados em separado por documentar menores profundidades do que as restantes amostras.

Também foram realizadas análises pontuais de microsonda electrónica nas amostras de maior interesse: D6-22, D26-004, D37-06 b, D38-02 e D38-003. Os resultados encontram-se nos Anexos 5 (Tabela XI.8-10).

V.1. Geoquímica

Na tabela VI.1 encontram-se as concentrações médias de todos os elementos analisados, separados por local em estudo. Nos anexos 1 encontram-se tabelados os valores de concentração máximos e mínimos, obtidos em cada local. As amostras são essencialmente constituídas por Fe e Mn cujas concentrações médias variam entre 23.50 a 33.41 wt% e 17.68 a 30.90 wt%, respectivamente. As amostras mais enriquecidas em Fe localizam-se na ZFEA que, por sua vez, corresponde a um dos locais com menores concentrações de Mn. A amostra com maiores concentrações de Mn é D37-06 b (monte Plato). Excluindo as amostras da ZFEA e a amostra D37-06 b, verifica-se que, tendencialmente, há aumento da concentração de Fe para Sul, acompanhado por decréscimo de Mn. A razão Fe/Mn varia entre 0.80 a 1.98, sendo menos elevada na amostra D37-06 b e mais elevada na zona ZFEA. As concentrações médias de Al e Si variam entre 1.94 a 2.69 wt% e entre 1.77 a 3.87 wt%, respectivamente. O monte Small Hyeres apresenta as maiores concentrações em Al e Si. As concentrações de Mg variam entre 1.52 a 2.54 wt%, apresentando maiores concentrações na amostra D37-06 b e no monte Small Hyeres. As concentrações de P variam entre 0.76 a 1.75 wt%, surgindo em maiores concentrações no monte Small Hyeres. O Co e Ni, elementos de elevado interesse económico, têm concentrações médias que variam entre 0.51 a 1.57 wt% e entre 0.26 a 0.60 wt%, respectivamente. Estes elementos surgem mais enriquecidos na amostra D37-06 b do monte Plato (média do somatório de Co+Ni é 2.18 wt%), seguindo-se as amostras do monte Small Hyeres (média do somatório de Co+Ni é 1.55 wt%). Relativamente ao Cu e Ti, as suas concentrações médias variam entre 0.05 a 0.12 wt% e 1.25 a 3.41 wt%, respectivamente. Estes elementos surgem mais enriquecidos na ZFEA. O elemento do grupo das terras raras que surge em maiores concentrações é o Ce variando entre 0.17 a 0.26 wt%, seguindo-se o La em concentrações entre 0.04 a 0.06 wt%, o Nd entre 0.03 a 0.05 wt% e por fim o Yb entre 3.76×10^{-3} a 4.94×10^{-3} wt%. A amostra com maiores concentrações de Ce é a amostra D37-06 b.

Na Figura V.1 estão projectadas as razões dos elementos do grupo das terras raras em relação ao PAAS (*Post-Archean Australian Shales*), que evidencia a anomalia positiva do Ce, típica de crostas hidrogenéticas (diversos autores mencionados em Kuhn *et al.*, 1998). De acordo com Usui *et al.* (1997 in Takahashi *et al.*, 2007) as concentrações de Co, Ce e Pb tendem a diminuir dos depósitos hidrogenéticos para os diagenéticos e destes para os hidrotermais. Como referido, na água do mar o Ce pode ter valência +3 ou +4, refletindo as condições redox da água (Akagi e Masuda, 1998). Segundo a mesma fonte, a água do mar apresenta anomalia de Ce negativa, a qual tende a aumentar em função da profundidade. A oxidação do Ce +3 para +4 ocorre durante a adsorção do Ce pelos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, conduzindo à adsorção preferencial deste elemento (Moffett, 1990 in Hein *et al.*, 2000). Assim, as crostas com taxas de crescimento menores, como as hidrogenéticas, vão apresentar anomalias positivas de Ce mais fortes (>1) enquanto que as crostas com origem hidrotermal, com taxas de

Capítulo V. Caracterização Geoquímica

crescimento mais rápidas, vão apresentar anomalias de Ce negativas (<1) e os depósitos diagenéticos apresentam anomalias intermédias (próximas de 1) (Akagi e Masuda, 1998 *in* Takahashi *et al.*, 2007; Kuhn *et al.*, 1998 *in* Josso *et al.*, 2017).

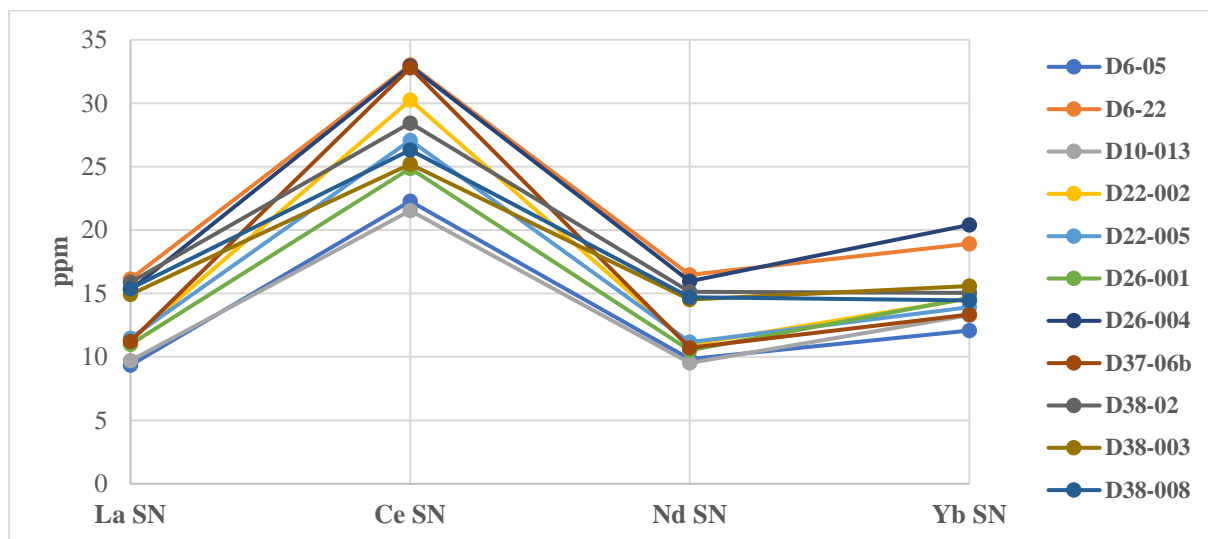


Figura V.1 Projeção das razões amostras/ PAAS (Post-Archean Australian Shales) que evidencia a anomalia positiva de Ce.

Comparando os resultados obtidos com as médias para o oceano Atlântico e *N. Pacific Prime Zone* (em Hein e Koschinsky, 2014) verifica-se que, de uma forma geral, as amostras em estudo apresentam concentrações superiores às médias observadas nestes locais. Este resultado pode dever-se ao reduzido número de amostras analisadas, que por sua vez não é estatisticamente representativa dos locais em estudo.

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela V.1 Estatística descritiva dos resultados de geoquímica mineral obtidos para cada local em estudo; Med.- mediana, σ- Desvio-Padrão; no monte Plato separou-se a amostra recolhida a menores profundidades da restantes; * valores médios retirados de Hein e Koschinsky, 2014.

	Zona de Fractura Este dos Açores			Monte Atlantis			Monte Great Meteor			Monte Small Hyeres			Monte Plato						Atlântico*	N. Pacific Prime Zone*
N	2			1			2			2			1 (D37-06 b)			3			-	-
Prof. (m)	2940			2705			2854			2957			1716			2652			-	-
wt%	Média	Med.	σ	Média	Med.	σ	Média	Med.	σ	Média	Med.	σ	Média	Med.	σ	Média	Med.	σ	Média	Média
Fe	33.41	33.28	0.24	23.50	23.28	2.89	28.91	28.70	0.73	25.78	25.48	2.62	23.97	23.62	4.95	28.36	25.35	1.42	20.90	16.90
Mn	18.83	19.32	0.05	17.68	18.29	3.20	19.96	21.03	1.14	22.11	23.20	1.95	30.90	31.53	4.69	23.88	24.36	1.07	14.50	22.80
Fe/Mn	1.98	1.75	0.47	1.40	1.28	0.57	1.61	1.42	0.35	1.35	1.11	1.05	0.80	0.74	0.23	1.29	1.09	0.48	1.98	1.75
Si	3.71	3.00	0.30	1.77	1.46	2.77	3.87	2.28	3.70	2.74	2.13	1.29	1.84	1.44	1.73	2.60	1.75	1.02	5.21	4.05
Al	2.57	2.51	0.19	1.94	1.73	0.70	2.47	2.16	1.40	2.69	2.63	0.16	2.19	2.04	0.82	2.16	1.45	0.22	2.20	1.01
Ca 43	3.49	2.62	0.48	2.32	2.28	0.80	2.86	2.78	0.04	3.44	3.17	0.18	3.44	3.42	0.87	3.25	3.17	0.04	4.03	4.03
Ca 44	3.70	2.83	0.52	2.43	2.37	1.05	2.81	2.71	0.00	3.38	3.10	0.14	3.51	3.49	0.88	3.19	3.10	0.09		
Mg	1.79	1.73	0.18	1.52	1.53	0.23	1.75	1.77	0.04	2.02	2.04	0.12	2.54	2.43	0.59	1.69	1.69	0.08	1.58	1.10
Ti	3.41	3.08	0.21	1.60	1.55	0.38	1.87	1.86	0.00	2.54	2.48	0.18	1.25	1.13	0.49	2.19	2.12	0.09	0.92	1.16
P	1.39	1.40	0.04	0.76	0.75	0.10	1.23	1.24	1.47	1.75	1.66	0.41	1.24	1.18	0.41	1.61	1.72	0.25	0.75	0.96
Co	0.51	0.51	0.02	0.59	0.60	0.12	0.94	0.97	0.01	1.17	1.22	0.09	1.57	1.54	0.38	1.00	1.06	0.05	0.36	0.67
Cu	0.12	0.10	0.08	0.05	0.04	0.01	0.11	0.10	0.01	0.08	0.08	0.03	0.09	0.08	0.04	0.08	0.07	0.03	0.09	0.10
Ni	0.28	0.25	0.08	0.26	0.27	0.07	0.38	0.39	0.00	0.37	0.38	0.04	0.60	0.60	0.16	0.33	0.32	0.01	0.26	0.42
Sc	2.52	2.54	9.28	2.11	2.13	2.76	2.83	2.86	7.99	3.04	3.06	4.30	2.27	2.25	5.06	2.81	2.67	4.41	1.00	6.55
	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁵	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁵	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁵	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴
Th	4.23	2.86	1.21	3.56	2.75	2.46	3.66	3.68	1.15	5.48	3.81	1.50	6.95	6.45	4.42	4.05	3.28	8.94	5.20	1.10
	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³
V	0.16	0.16	0.00	0.13	0.13	0.02	0.14	0.14	0.00	0.13	0.13	0.01	0.14	0.13	0.03	0.14	0.13	0.01	0.09	0.06
La	0.05	0.05	0.00	0.04	0.04	0.01	0.04	0.05	0.00	0.05	0.05	0.00	0.04	0.04	0.02	0.06	0.06	0.00	0.03	0.03
Ce	0.22	0.22	0.00	0.17	0.17	0.04	0.23	0.24	0.00	0.23	0.22	0.01	0.26	0.27	0.05	0.21	0.21	0.01	0.14	0.13
Nd	0.04	0.04	0.00	0.03	0.03	0.01	0.04	0.04	0.00	0.04	0.04	0.00	0.04	0.03	0.01	0.05	0.05	0.00	0.02	0.03
Yb	4.37	4.50	4.76	3.75	3.87	5.33	4.02	4.24	6.21	4.94	5.10	3.41	3.76	3.57	8.37	4.24	4.32	2.97	2.30	2.85
	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁵	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁵	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻³	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻³

V.2 Variação da composição química ao longo da crosta

A individualização dos perfis realizados, durante a aquisição do mapeamento por LA-ICP-MS permite examinar com maior detalhe as variações composicionais existentes entre as diferentes camadas que constituem as crostas. Para além disso, e tendo como base os métodos descritos por Manheim e Lane-Bostwick (1988), também é possível comparar as variações composicionais com as variações das taxas de crescimento. Para este estudo calculou-se a média móvel dos três primeiros perfis do LA-ICP-MS (perfis a azul na Figura III.2) e os resultados encontram-se na Figura V.2 A-C. Nesta figura, o primeiro gráfico corresponde sempre à taxa de crescimento (mm/Ma), seguindo-se o de Fe e Mn (wt%) e por fim o de Co, Ni e Cu (wt%), projectados em função da espessura da amostra (mm). Com o objectivo de estimar a idade dos enriquecimentos, o eixo mais à direita do gráfico do Co, Ni e Cu corresponde à idade (Ma), calculada através do método empírico de Manheim e Lane-Bostwick (1988). Nos casos em que a espessura da crosta presente na escala não correspondia exactamente com a espessura em que foram calculadas as idades, optou-se por escolher o valor acima. Os retângulos a amarelo marcam zonas de maiores concentrações de Al e Si e os retângulos verdes marcam zonas de descontinuidade na amostra.

No gráfico da taxa de crescimento *vs* espessura (Figura V.2 A-C- gráfico 1) verifica-se que em todas as amostras a taxa de crescimento tende a diminuir para topo. Importa salientar que os valores elevados na base podem não corresponder ao rápido crescimento da crosta, mas sim a imprecisões durante a separação dos perfis que, consequentemente, podem afectar as concentrações de Mn, Fe e Co usadas nos cálculos das taxas de crescimento descritos por Manheim e Lane-Bostwick (1988). As projecções do Fe e Mn presentes na Figura V.2 corroboram o que foi mencionado anteriormente no cap. V.1 de Geoquímica, sendo clara a correlação inversa existente entre estes dois elementos. De modo geral, a maioria das amostras indicia que haja um ligeiro empobrecimento de Fe para topo e, consequentemente, ligeiro enriquecimento de Mn no mesmo sentido. Nas amostras da ZFEA, do monte Atlantis e na D22-005 (monte Great Meteor) há enriquecimento claro de Fe em relação a Mn, enquanto que na D22-002, no monte Small Hyeres e no Plato as concentrações de Mn e de Fe são semelhantes. Nos gráficos do Co, Ni e Cu, o elemento que surge em maior concentração em todas as amostras (excepto na D6-05) é o Co, seguindo-se o Ni e, por fim, o Cu. Na amostra D6-05, as concentrações de Co e Ni são bastante semelhantes. Comparando estes três elementos, verifica-se que o Co e o Ni se correlacionam positivamente entre si e, por norma, o Cu apresenta uma correlação negativa com ambos. Comparativamente com o gráfico do Fe e Mn é clara a correlação positiva entre o Mn, o Co e o Ni e negativa com o Fe. O Cu apresenta correlação negativa com o Mn e em algumas amostras parece apresentar correlação positiva com o Fe (*e.g.* D6-22) ou com o Si e Al (*e.g.* D10-013, retângulos amarelos). Para além disso, também se verifica que as zonas onde a taxa de crescimento é maior, coincidem com zonas empobrecidas em Co e frequentemente enriquecidas em Fe e Cu. Assim, estas observações sugerem que menores taxas de crescimento representam maiores concentrações de Co na amostra (como também foi observado por Halbach *et al.*, 1983 *in* Puteanus e Halbach, 1988).

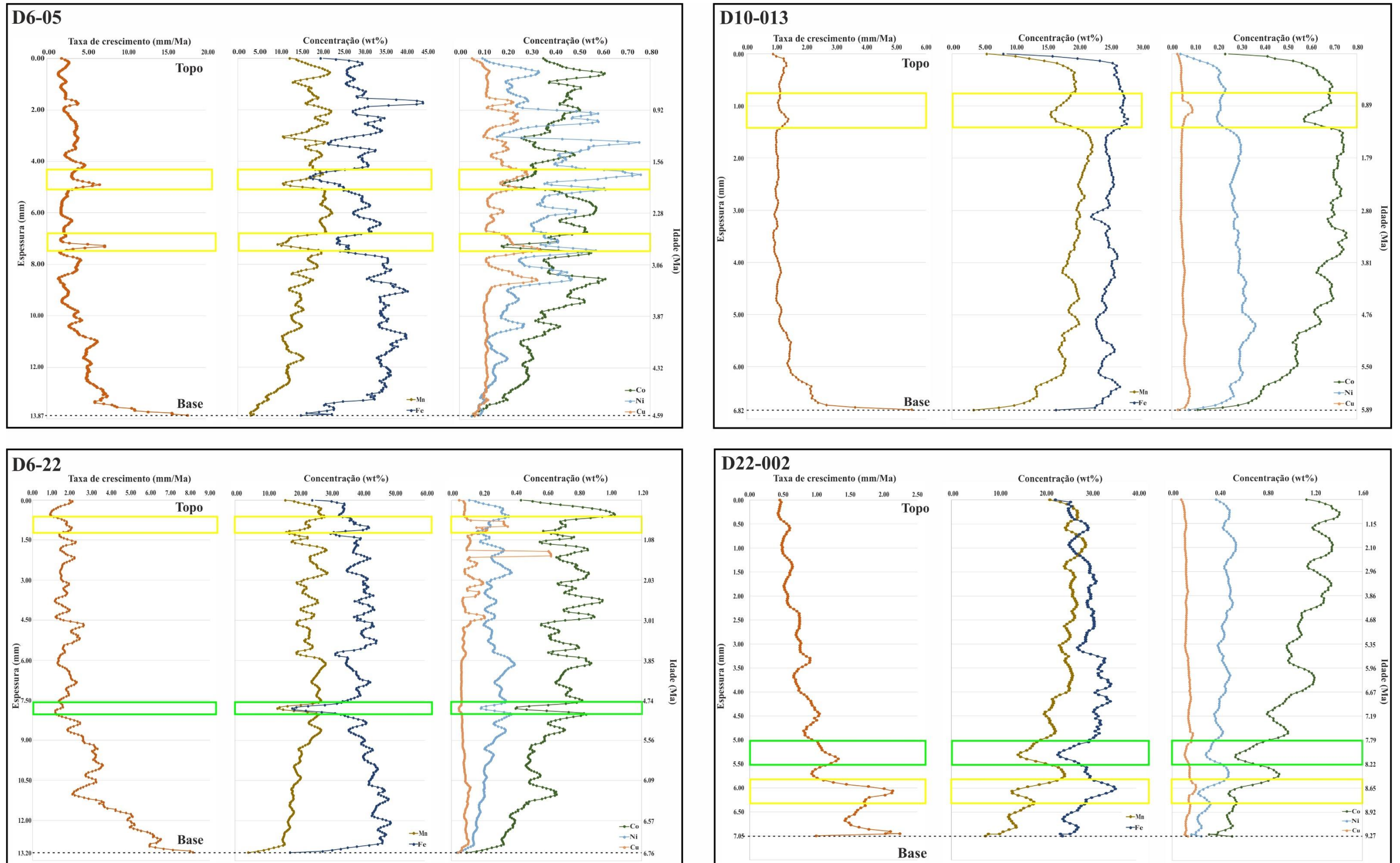


Figura V.2 A Variação química ao longo das amostras da ZFEA, do monte Atlantis e da D22-002; retângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e retângulos verdes representam zonas de descontinuidade física.

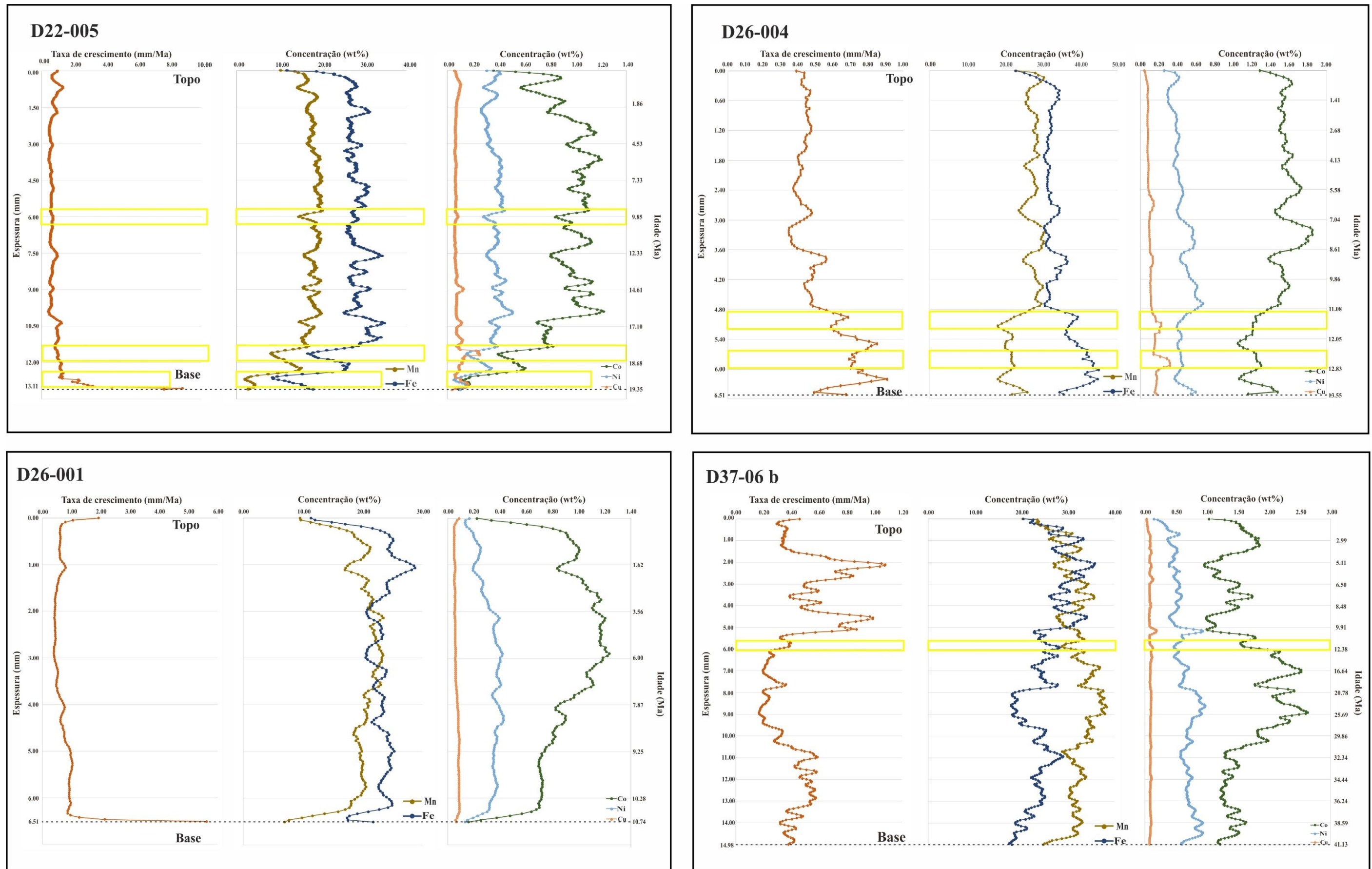


Figura V.2. B Variação química ao longo das amostras D22-005, do monte Small Hyeres e da D37-06 b; retângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e retângulos verdes representam zonas de descontinuidade física.

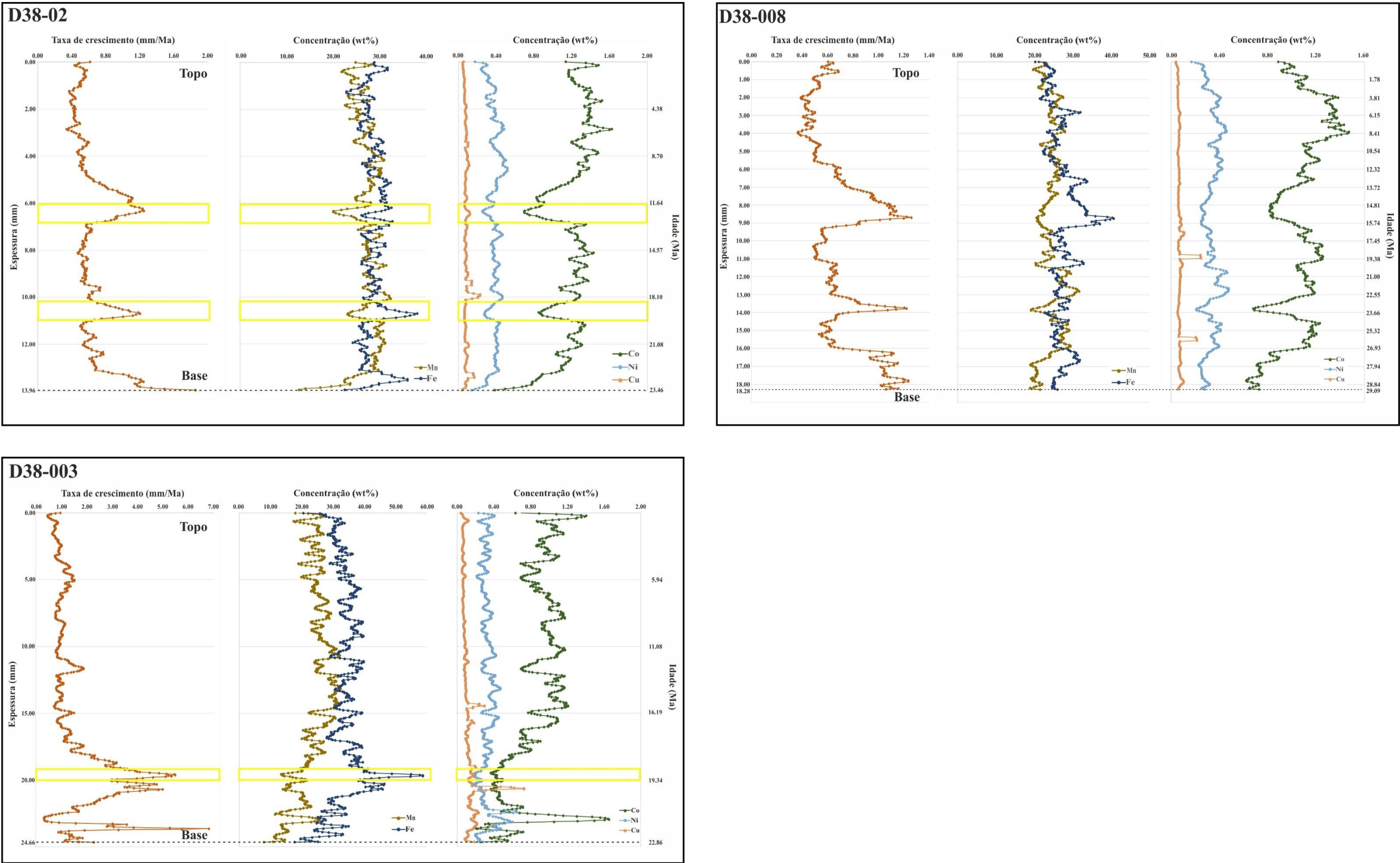


Figura V.2 C Variação química ao longo das amostras do monte Plato; rectângulos amarelos representam zona de maior enriquecimento em Si e Al e rectângulos verdes representam zonas de discontinuidade física.

V.3 Associações entre elementos

V.3.1 Matriz de Correlação

A correlação entre elementos foi definida com base em matrizes de correlação. Os dados utilizados correspondem à média móvel dos 9 perfis selecionados, marcados a azul e amarelo na Figura III.2. Numa primeira avaliação calculou-se a matriz de correlação geral que engloba as concentrações dos elementos em todos os locais de estudo. Posteriormente, essa matriz foi comparada com as matrizes de correlação dos 5 locais estudados. Na análise efectuada considerou-se que os elementos apresentam correlação positiva quando $r \geq 0.70$ e possível correlação positiva quando $0.50 \leq r < 0.70$, e ainda correlação negativa para $r \leq -0.70$ e possível correlação negativa quando $-0.70 < r \leq -0.50$. As matrizes de correlação de cada local em estudo encontram-se nos anexos (capítulo IX. Anexos2 - tabela 2 a 6).

Na matriz de correlação geral (Tabela V.2) o Fe apresenta possíveis correlações positivas com o Ti ($r=0.57$), P ($r=0.52$) e Sc ($r=0.59$). A nível local, o Fe tende a apresentar correlação positiva com o P, com r a variar entre 0.63 a 0.72, no domínio de fronteira, e com o Sc com r a variar entre 0.67 a 0.79. Destaca-se que, nos locais em estudo, o P não apresenta qualquer relação com o Ca, permitindo inferir que embora estes locais apresentem concentrações de P elevadas (entre 0.76 a 1.77 wt%), as crostas não revelam evidências de terem sido sujeitas a eventos de fosfatização. No monte Atlantis, o Sc não apresenta qualquer relação com o Fe ($r=0.34$). O Ti apresenta possível correlação positiva com o Fe em todos os montes excepto em Atlantis, onde não apresenta correlação linear ($r=0.02$). Neste monte, o Ti associa-se possivelmente ao Al ($r=0.52$). Embora na matriz geral o V não apresente correlação significativa com o Fe, a nível local verifica-se que este elemento pode apresentar correlações positivas com o Fe (com r a variar entre 0.74 a 0.91), excepto no monte Plato onde não existe correlação linear entre estes dois elementos ($r=0.01$).

O Mn apresenta correlação positiva com o Co ($r=0.74$) e possível correlação positiva com o Ni e Mg ($r=0.69$ e 0.51 , respectivamente). Nos locais em estudo a correlação do Mn com o Co pode variar entre 0.69 a 0.81. A correlação do Mn com o Ni nos montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato são positivas, com r a variar entre 0.73 a 0.86; no monte Atlantis, o Mn revela correlação tendencialmente positiva com Ni, com $r=0.67$ e na ZFEA não apresenta qualquer correlação. Relativamente ao Mg, quando se observa a sua correlação a nível local verifica-se que na ZFEA, nos montes Great Meteor e Plato apresenta uma possível correlação positiva com o Mn, contudo nos montes Atlantis e Small Hyeres este elemento apresenta uma correlação positiva com o Al ($r=0.73$ e 0.71 , respectivamente).

Para o Cu apenas é possível identificar alguma correlação no monte Atlantis e Small Hyeres. No primeiro monte o Cu apresenta possível correlação com o Al ($r=0.53$) e no monte Small Hyeres o Cu apresenta possível correlação positiva com o Fe ($r=0.51$) e Al ($r=0.52$). No entanto, estas correlações estão próximas dos limites inferiores considerados anteriormente e, como tal, o Cu pode não apresentar correlação linear com o Al ou Fe.

A correlação dos elementos das terras raras (La, Ce, Nd e Yb) com os elementos maiores é bastante variável. Globalmente não apresentam correlação com Fe, Mn, Si ou Al. Contudo, a nível local, os elementos das terras raras podem apresentar possíveis correlações com alguns destes elementos. Na ZFEA o La apresenta possível correlação positiva com o Mn e com o Fe ($r=0.67$ e 0.51 , respectivamente). O Ce e Nd têm possível correlação positiva com o Mn ($r=0.57$ e 0.58 , respectivamente) e o Yb apresenta correlação positiva com o Mn ($r=0.706$) e possível correlação positiva com Fe ($r=0.53$). No monte Atlantis, o La e Nd apresentam possível correlação positiva com o Mn ($r=0.61$ e 0.56 , respectivamente) e correlação positiva com Yb ($r=0.82$). No monte Great Meteor o Ce, Nd e Yb apresentam correlação positiva com o Mn e o La tem possível correlação positiva com Mn. O Ce também apresenta possível correlação positiva com o Fe ($r=0.55$). No monte Small Hyeres todos os elementos apresentam possível correlação positiva com o Mn, excepto o Yb que apresenta correlação positiva ($r=0.82$). Por fim, no monte Plato o La, Ce, Nd e Yb não apresentam qualquer correlação com o Fe, Mn ou Si, porém o La e Nd apresentam possível correlação negativa com o Al.

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela V.2 Matriz de correlação elementar geral.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	-0.056	1																		
Fe/Mn	0.397	-0.608	1																	
Si	0.184	-0.337	0.421	1																
Al	0.109	-0.224	0.332	0.652	1															
⁴³ Ca	0.011	0.103	-0.053	0.054	-0.047	1														
⁴⁴ Ca	0.020	0.089	-0.040	0.054	-0.044	0.846	1													
Mg	0.035	0.506	-0.194	-0.008	0.377	0.056	0.058	1												
Ti	0.571	-0.242	0.404	0.144	0.165	-0.028	-0.014	-0.104	1											
P	0.521	0.115	0.193	0.172	0.110	0.097	0.087	0.170	0.308	1										
Co	-0.229	0.739	-0.488	-0.295	-0.198	0.084	0.067	0.458	-0.315	0.036	1									
Cu	0.153	-0.074	0.125	0.191	0.174	0.031	0.055	0.152	0.085	0.071	-0.118	1								
Ni	-0.296	0.694	-0.463	-0.199	0.107	0.005	-0.007	0.720	-0.382	-0.088	0.631	0.098	1							
Sc	0.588	0.120	0.132	0.111	0.185	0.079	0.063	0.233	0.309	0.681	0.053	0.080	-0.041	1						
Th	0.225	0.089	0.048	0.066	-0.063	-0.005	-0.015	-0.041	-0.019	0.365	-0.070	0.031	-0.069	0.246	1					
V	0.316	-0.012	0.076	-0.053	0.008	0.031	0.050	0.070	0.300	-0.033	0.044	-0.005	-0.089	0.110	-0.787	1				
La	0.281	0.475	-0.273	-0.260	-0.433	0.142	0.129	-0.133	0.243	0.348	0.295	-0.175	-0.081	0.353	0.176	0.117	1			
Ce	0.207	0.495	-0.287	-0.233	-0.137	0.144	0.154	0.281	0.156	0.140	0.518	-0.091	0.244	0.243	-0.066	0.311	0.508	1		
Nd	0.323	0.417	-0.223	-0.226	-0.388	0.155	0.148	-0.121	0.293	0.370	0.238	-0.158	-0.119	0.380	0.156	0.157	0.944	0.511	1	
Yb	0.306	0.405	-0.255	-0.256	-0.130	0.081	0.079	0.108	0.313	0.313	0.259	-0.120	0.076	0.474	0.053	0.195	0.696	0.554	0.711	1

V.3.2 Análise em Componentes Principais

A Figura V.3 ilustra os gráficos de análise em componentes principais obtidos para cada amostra em estudo, método que permite decompor e analisar as correlações inter-elementares. Numa primeira análise é notório que a maioria das amostras apresenta maior dispersão nos quadrantes negativos das duas componentes principais. No entanto, nas amostras do monte Plato de maior profundidade (D38-02, D38-003 e D38-008) parece haver maior dispersão ao longo da componente 2.

A análise mais cuidada dos gráficos permite mostrar que o Fe e Mn não pertencem ao mesmo grupo de elementos, apresentado comportamentos opostos, excepto na amostra D26-001. Para além disso, o Si encontra-se frequentemente correlacionado com o Fe/Mn. Amostras da ZFEA: a) na amostra D6-05 foram individualizados pelo menos 7 grupos de elementos distintos: 1) Mn e Co; 2) La, Ce, Nd, Yb e Th; 3) Fe, Sc, P, V e Ti; 4) Ni, Mg e Cu; 5) Al; 6) Si, Ca; e 7) Fe/Mn. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 31.81% e pela componente 2 é de 20.45%; b) na amostra D6-22, também foram individualizados 7 grupos: 1) Fe e V; 2) P e Sc; 3) La, Ce, Nd, Yb e Mg; 4) Mn, Co, Th e Ni; 5) Ti, Fe/Mn e Si; 6) Ca; e 7) Al. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 35.69% e pela componente 2 é de 20.05%. Amostra do monte Atlantis: na amostra D10-013 os elementos podem ser individualizados em 6 grupos: 1) Yb, Mn e Co; 2) La, Nd, Ce, Ca, V, Th, Fe e P; 3) Fe/Mn e Si; 4) Ti, Cu e Al; 5) Sc e Mg; e 6) Ni. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 35.56% e pela componente 2 é de 21.02%. Amostras do monte Great Meteor: a) na amostra D22-002 foram individualizados 6 grupos: 1) Cu, Ti, Fe, P e Sc; 2) Mg, V e Th; 3) Ca e Ce; 4) Yb, Mn, Nd, Ni, La e Co; 5) Si e Al; e 6) Fe/Mn. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 39.55% e pela componente 2 é de 29.70%; b) na amostra D22-005 foram individualizados 5 grupos: 1) Ca; 2) Sc e Fe; 3) V, P, Mg, Th, Ti e, possivelmente, Ce; 4) Yb, Nd, Mn, Ni, Co e La; e 5) Si, Cu, Fe/Mn e Al. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 46.15% e pela componente 2 é de 11.49%. Amostras do monte Small Hyeres: nas amostras D26-001 e D26-004 os elementos apresentam maiores dispersões do que nas restantes amostras, não tendo sido possível definir todas as associações de elementos presentes em cada uma. Contudo, os grupos de elementos que surgem com maior correlação são: a) na amostra D26-001: 1) P, Si e Fe/Mn; 2) Ca; e 3) Al e Cu. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 33.33% e pela componente 2 é de 24.38%; b) na amostra D26-004: 1) Fe, Al, Cu, Sc e Mg; 2) Mn e Co; 3) La, Ce e Nd; 4) Si e P; 5) Ca; e 6) Ti. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 33.07% e pela componente 2 é de 19.72%. Amostras do monte Plato: a) na amostra D37-06 b foram definidos 6 grupos de elementos: 1) Mn, Co e Ce; 2) Ni, Mg e Al; 3) Ca; 4) Th; 5) Yb, P, Nd, La, Ti, V, Fe, Sc; e 6) Si e Fe/Mn. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 33.56% e pela componente 2 é de 15.18%; b) na amostra D38-02 foram definidos 6 grupos: 1) Fe/Mn, Si e Cu; 2) Mn e Ni; 3) Yb, Nd, La e Co; 4) Th, Mg, Ca e Ce; 5) Ti; 6) Fe, V, Sc, P e Al. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 31.06% e pela componente 2 é de 20.86%; c) na amostra D38-003 foram definidos 5 grupos: 1) Mn, Co, Yb, Ca, La e Nd; 2) Th; 3) Fe/Mn, Al, Si e Cu. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 28.20% e pela componente 2 é de 17.40%; 4) Ti, Mg, Sc, P, Fe e V; e 5) Ni e Ce d) na amostra D38-008 identificaram-se 5 grupos elementares: 1) Ni, Mn, Ca e Co; 2) La, Yb, Nd, Ce e Th; 3) Mg e Ti; 4) P, Sc, V, Al e Fe; e 5) Fe/Mn e Si. A percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 25.63% e pela componente 2 é de 24.15%.

As associações elementares descritas anteriormente em sentido restrito diferem de amostra para amostra. Contudo, foi possível distinguir algumas associações comuns na maioria das amostras, como por exemplo o Mn estar frequentemente associado ao Co e ao Ni e o Fe estar frequentemente associado com o V, Sc e P. O Fe não se associa com o Mn nem com o Si, mas nas amostras D26-004, D38-02 e D38-008 encontra-se associado ao Al. A Si e o Al que normalmente estão presentes no substrato rochoso

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

podem não estar associados a outros elementos, como é o caso do Al nas amostras da ZFEA, ou estar associados a diversos elementos, como nas amostras D38-02 e D38-003. Também é frequente o Si estar associado com o Fe/Mn, como na amostra D38-008. O Cu e o Ti surgem associados a diversos elementos, que variam de amostra para amostra. Por vezes o Ti não surge associado a nenhum elemento, como ocorre na amostra D26-004. As associações dos elementos do grupo das terras raras também variam de amostra para amostra. Estas associações são consistentes com as correlações observadas nas matrizes de correlação.

Capítulo V. Caracterização Geoquímica

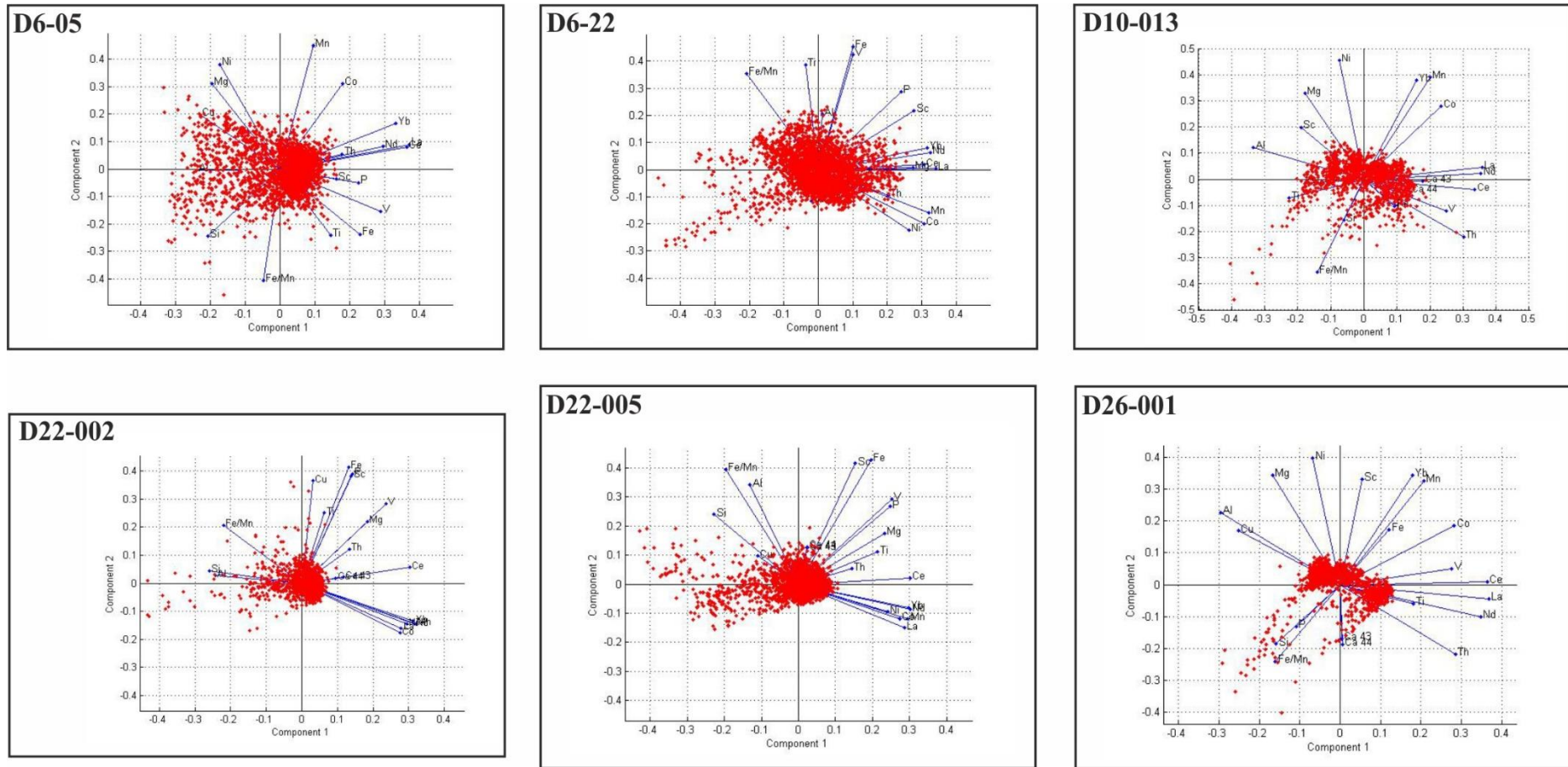


Figura V.3 A Gráficos da Análise de Componente Principal para as amostras da ZFEA, monte Atlantis e Great Meteor e D26-001; vector para cada elemento está representado pela linha azul.

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

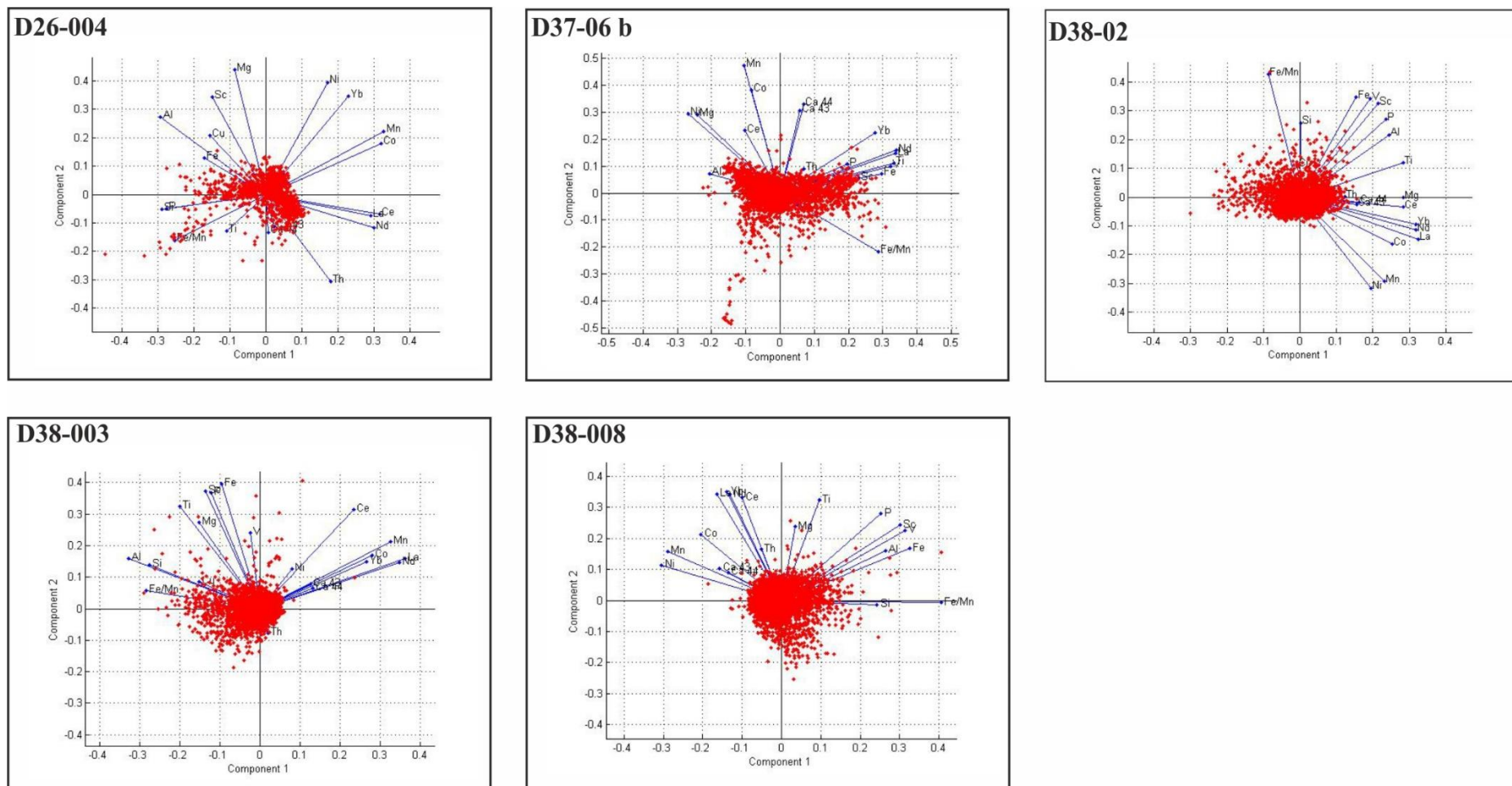


Figura V.3 B Gráficos da Análise de Componente Principal as amostras D26-004 e do monte Plato; vector para cada elemento está representado pela linha azul.

V.4 Origem dos metais

Os depósitos de Fe e Mn presentes no fundo do mar podem apresentar géneses distintas: hidrotermal, hidrogenética ou diagenética. Na bibliografia existem diversos gráficos que permitem classificar géneses das crostas de Fe-Mn. Contudo, neste estudo, optou-se por utilizar o gráfico ternário de Bonatti *et al.* (1972 in Conceição, 2013) (A1 e 2) que considera a quantidade de Fe, Mn e Cu+Ni+Co×10 presente nas amostras e o gráfico binário de Bau *et al.* (2014) (B1 e 2) que considera a quantidade de REE presentes, mais concretamente de La, Ce e Nd. Nos gráficos A1 e B1 estão projectadas as médias de cada amostra e nos gráficos A2 e B2 estão projectados os valores de médias móveis obtidos com base nos nove perfis representados a azul e amarelo na Figura III.2. Os resultados encontram-se na Figura V.4.

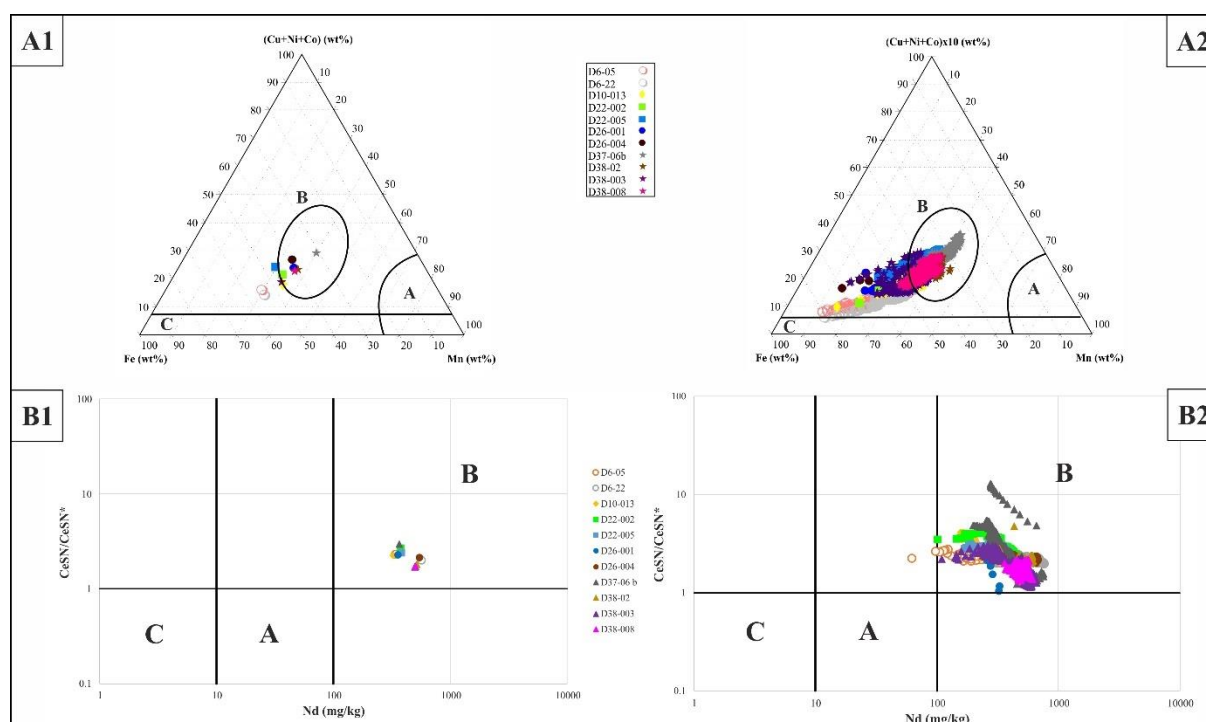


Figura V.4 A1 e A2- Diagrama triangular definido por Bonatti *et al.*, (1972 in Conceição, 2013); B1 e B2- Gráfico binário definido por Bau *et al.*, 2014; os gráficos A1 e B1 projectam os valores médios obtidos para cada uma das amostras e os gráficos A2 e B2 projectam os resultados obtidos com base na média móvel dos nove perfis definidos em Figura III.2. Em todos os gráficos o campo A define as amostras com origem diagenética, o campo B as amostras com origem hidrogenética e o campo C as amostras com origem hidrotermal.

A análise do gráfico A1 indica que a maioria das amostras em estudo se projectam no campo hidrogenético de mar aberto, excepto as amostras da ZFEA (D6-05 e D6-22), que por apresentarem concentrações de Fe superiores do que as restantes, se projectam entre o campo hidrotermal e hidrogenético de mar aberto. Quanto à sua génese, as amostras recolhidas na ZFEA também são classificadas de hidrogenéticas contudo, formaram-se num ambiente típico de margem continental (Muiños *et al.*, 2013 e autores aí mencionados). A projectação das médias móveis no mesmo diagrama ternário (A2), indica que a maioria das amostras é constituída por camadas que se projectam entre o campo hidrogenético-hidrotermal. A análise deste diagrama em maior detalhe (Figura V.4-A2), revela que as amostras da ZFEA e dos montes Atlantis e Great Meteor são maioritariamente constituídas por camadas que se formam num ambiente de margem continental, enquanto que os montes Small Hyeres e Plato são constituídos maioritariamente por camadas que se formaram em mar aberto.

Nos gráficos B1 e B2 todas as amostras se projectam no campo hidrogenético, não sendo evidentes as variações que se observam no diagrama ternário. Chama-se à atenção para a amostra D37-06 b que

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

apresenta camadas com razões de Ce_{SN}/Ce^*_{SN} superiores às observadas nas restantes camadas, indicando que a amostra apresenta quantidade de Ce muito superior à concentração deste elemento na crosta continental superior (PAAS).

V.5 Datação

A datação das crostas de Fe-Mn foi estimada com base em dois métodos empíricos desenvolvidos por Manheim e Lane-Bostwick (1988) e Puteanus e Halbach (1988) (procedimentos descritos em III.5.2), que permitem estimar a idade mínima da crosta de Fe-Mn com base na sua concentração em Co, Fe e Mn. Os dados utilizados nos cálculos correspondem às análises dos três primeiros perfis (assinalados a azul na Figura III.2) por serem, à partida, os que apresentam menor erro relativo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela V.3.

Tabela V.3 Resultados obtidos para as taxas de crescimento e respectiva idade mínima da crosta de Fe-Mn. Os valores aqui apresentados foram obtidos com base na concentração média total de Co, Fe e Mn de cada amostra.

	Espessura (mm)	Puteanus e Halbach (1988)		Manheim e Lane-Bostwick (1988)	
		Taxa de crescimento (mm/Ma)	Idade (Ma)	Taxa de crescimento (mm/Ma)	Idade (Ma)
D6-05	13.72	9.02	1.52	3.04	4.51
D6-22	13.15	3.15	4.18	2.02	6.51
D10-013	6.75	3.27	2.06	1.15	5.87
D22-002	7.01	1.74	4.04	0.76	9.25
D22-005	13.03	1.97	6.6	0.67	19.5
D26-001	6.48	1.89	3.43	0.61	10.62
D26-004	6.51	1.04	6.29	0.49	13.41
D37-06 b	14.94	0.93	16.14	0.38	39.22
D38-02	13.96	1.34	10.4	0.61	23.01
D38-003	24.6	2.07	11.87	1.13	21.8
D38-008	18.22	1.55	11.76	0.64	28.41

Comparando os dois métodos de cálculo verifica-se que estes apresentam taxas de crescimento e idades mínimas muito diferentes. A equação proposta por Manheim e Lane-Bostwick (1988), que considera a quantidade de Fe, Mn e de Co presente na amostra, prevê taxas de crescimento mais baixas e, consequentemente, idades superiores às que são obtidas pelo método de Puteanus e Halbach (1988), que apenas considera a quantidade de Co presente. Também é relevante verificar que a amostra de maior espessura (e.g. D38-008) não coincide com a idade mais antiga estimada (e.g. D37-06 b).

Relativamente às amostras, verifica-se que para ambos os métodos a amostra D6-05 é a amostra mais recente e tem taxas de crescimento mais elevadas. No monte Plato encontram-se as amostras mais antigas, no entanto as suas taxas de crescimento não diferem muito das restantes amostras. Neste monte destacam-se as amostras D38-003 e D37-06 b. A amostra D38-003 apresenta idade semelhante às restantes recolhidas neste monte, contudo a sua taxa de crescimento é distinta. A amostra D37-06 b apresenta a taxa de crescimento mais lenta e é a amostra em estudo mais antiga. Também importa destacar a amostra D26-004 do monte Small Hyeres, com taxas de crescimento lento e próximas das taxas da D37-06 b, mas a sua idade é bastante diferente da D37-06b.

Para além da datação geral, apresentada na tabela V.3, também se efetuou o estudo detalhado da variação das taxas de crescimento ao longo das amostras (Figura V.2), como forma de comparação entre as

Capítulo V. Caracterização Geoquímica

crostas dos diferentes montes. Neste estudo apenas se teve em consideração as idades calculadas com o método de Manheim e Lane-Bostwick (1988), uma vez que as taxas de crescimento obtidas com este método empírico são mais próximas das taxas que são obtidas por métodos isotópicos, do que as taxas que são obtidas com o método empírico de Puteanus e Halbach (1988) (Hein *et al.*, 2000). No entanto, em face da incerteza e elevada variabilidade entre os métodos, não é objectivamente possível afirmar qual dos métodos é o mais correcto. Assim sendo, a leitura destes resultados deverá ter em conta estas limitações e não deverá ser tomada de forma absoluta e definitiva.

De modo geral, a taxa de crescimento tende a ser menor para topo. A maioria dos resultados obtidos para a idades não difere significativamente dos que tinham sido obtidos na datação geral. Com base na datação mais detalhada e com o intuito de constranger os enriquecimentos em Co no tempo geológico, bem como perceber se se formaram devido a um evento regional ou local específico, definiram-se dois valores limite para a concentração de Co: (a) grande interesse, para camadas com $0.67 \leq \text{Co} < 1.0 \text{ wt\%}$ e (b) elevado interesse para camadas com $\text{Co} \geq 1.0 \text{ wt\%}$. O primeiro valor limite foi definido com base no teor médio observado para o oceano Pacífico e o segundo com base na concentração média dos montes Small Hyeres e D37-06 b. Para além disso, também se procedeu à comparação dos perfis de variação de Co obtido para cada uma das amostras (Figura V.2- gráficos de Co (wt%) vs Espessura (mm)).

Da comparação dos gráficos de Co (Figura V.2 A-C), foi possível identificar algumas semelhanças entre as amostras. Por exemplo, as amostras da ZFEA são as que apresentam maiores semelhanças entre si, para o intervalo de tempo entre 0-4.59 Ma. No entanto, para o mesmo intervalo, a distribuição de Co nestas amostras é distinta das restantes. A variação de Co na amostra do monte Atlantis, entre 0-5.89 Ma, é semelhante à registadas pelas amostras do monte Great Meteor, embora a amostra D10-013 apresente maiores variações do que as observadas neste monte, e à D26-004. Nestas amostras foi possível identificar um decréscimo com idades semelhantes: amostra D10-013 entre 0.89-1.30 Ma; amostra D22-002 entre 0.99-1.55 Ma; D22-005 entre 0.63-1.13 Ma; e por fim, D26-004 entre 0.63-1.22 Ma. As amostras do monte Great Meteor apresentam variações de Co distintas uma da outra. A amostra D22-002 apresenta enriquecimento em Co de base para topo, enquanto que a amostra D22-005 apresenta um decréscimo no mesmo sentido. Para além disso, o Co da amostra D22-002 tem frequentemente comportamento inverso ao documentado para a amostra D22-005. A distribuição do Co na amostra D22-002 apresenta algumas semelhanças com a D26-004 e D37-06 b; por sua vez, a amostra D22-005 não apresenta qualquer semelhança com as restantes amostras. No monte Small Hyeres, as amostras em estudo aparentemente também não apresentam qualquer relação entre si, durante o período entre 0-10.74 Ma. Na amostra D26-001 o maior enriquecimento em Co ocorreu entre 1.67-7.92 Ma. Por sua vez, o período de maior enriquecimento na D26-004 ocorreu entre 6.53-8.07 Ma. A variação de Co ao longo da amostra D26-001 não apresenta qualquer semelhança com as restantes amostras, enquanto que a D26-004 apresenta variações de Co semelhantes às que são observadas nas amostras de maiores profundidades recolhidas no monte Plato. Por fim, no monte Plato apenas foi possível encontrar algumas semelhanças entre a amostra D37-06 b com a D38-008, e entre a D38-02 e D38-003. No entanto, nas três amostras de maior profundidade, observa-se uma zona empobrecida em Co com idades muito próximas (entre 10.28-12.58 Ma na D38-02, 11.40-13.17 Ma na D38-003 e 11.52-13.17 Ma na D38-008). Por sua vez, na amostra D37-06 b para o intervalo entre 10.25 a 13.26 Ma corresponde a um período de incremento em Co.

A comparação das zonas mais enriquecidas em Co, definidas pelos valores limite mencionados anteriormente, sugere que, regra geral, os enriquecimentos observados nas diversas amostras não se associam a um período temporal específico. Para além disso, amostras recolhidas no mesmo local também não apresentam qualquer relação entre si. Por exemplo, as duas amostras recolhidas no monte Small Hyeres têm idades semelhantes (10.74 e 13.55 Ma), mas enquanto a amostra D26-004 é constituída por camadas com concentrações de $\text{Co} \geq 1 \text{ wt\%}$, a D26-001 apenas tem concentrações em $\text{Co} \geq 1 \text{ wt\%}$ entre 0.98 a 1.13 Ma e 2 a 7.45 Ma.

V.6 Dados isotópicos

Os dados isotópicos aqui apresentados foram recolhidos previamente à elaboração desta dissertação pelo Doutor José Santos e pela Mestre Sara Ribeiro, no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro. Das amostras em estudo apenas foram adquiridas análises isotópicas de Sr e Nd para a D38-008, realizadas de topo para base da crosta de Fe-Mn (Tabela V.4). Esta amostra foi recolhida no monte Plato aos 2652 m de profundidade e as idades presentes na tabela V.4 foram calculadas com base no método empírico Manheim e Lane-Bostwick. (1988) e de Puteanus e Halbach (1988). Os dados utilizados nos cálculos correspondem às análises dos três primeiros perfis (assinalados a azul na Figura III.2) por serem, à partida, os que apresentam menor erro relativo. Importa realçar que a amostra em estudo é um equivalente à amostra onde foram recolhidos os dados isotópicos, embora apresente menor espessura. Para além disso, no cálculo empírico da idade, utilizou-se uma espessura aproximada, uma vez que nem sempre era possível calcular as idades nos intervalos onde foram recolhidos os dados isotópicos.

De acordo com os dados obtidos, de modo geral, o $\epsilon_{(Nd)}0$ tem vindo a diminuir ao longo do tempo, numa gama de valores que variam entre -10.85 a -12.33 (Figura V. 5). O primeiro valor de $\epsilon_{(Nd)}0$ adquirido na amostra (-12.3) é semelhante aos valores actuais observados por Piepgras e Wasserburg (1983) para a zona NE do Atlântico a profundidades semelhantes (entre 2000-3000 m de profundidade, $\epsilon_{(Nd)}0$ varia entre -12.2 ± 0.4 e -12.5 ± 0.5). Todavia, importa reforçar que, o valor de $\epsilon_{(Nd)}$ registado na amostra foi adquirido numa espessura de 1.29 mm de crosta com idades de 4.05 ou 1.4 Ma, dependendo do método empírico utilizado (método empírico de Manheim e Lane-Bostwick (1988) e de Puteanus e Halbach (1988), respectivamente).

Tabela V.4 Dados isotópicos obtidos ao longo da amostra D38-008 com a respetiva idade para cada intervalo, obtida com o método empírico de ¹Manheim e Lane-Bostwick (1988) e de ²Puteanus e Halbach (1988).

Espessura (mm)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Erro (2s)	$\epsilon_{(Sr)}0$	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Erro (2s)	$\epsilon_{(Nd)}0$	Idade ¹ (Ma)	Idade ² (Ma)
0.86-2.15	0.709175	1.84×10^{-5}	66.35	0.512006	1.02×10^{-5}	-12.33	4.05	1.4
4.42-5.72	0.709152	1.56×10^{-5}	66.04	0.512048	7.17×10^{-6}	-11.51	11.45	4.17
7.23-8.29	0.709176	1.28×10^{-5}	66.37	0.512059	6.14×10^{-6}	-11.29	14.47	5.59
10.28-11.22	0.709166	1.70×10^{-5}	66.23	0.512078	8.19×10^{-6}	-10.92	18.89	7.44
13.32-14.6	0.70917	1.56×10^{-5}	66.29	0.512038	1.13×10^{-5}	-11.70	23.56	9.46
16.96-18.43	0.709145	1.84×10^{-5}	65.93	0.512082	8.19×10^{-6}	-10.85	27.93	11.33

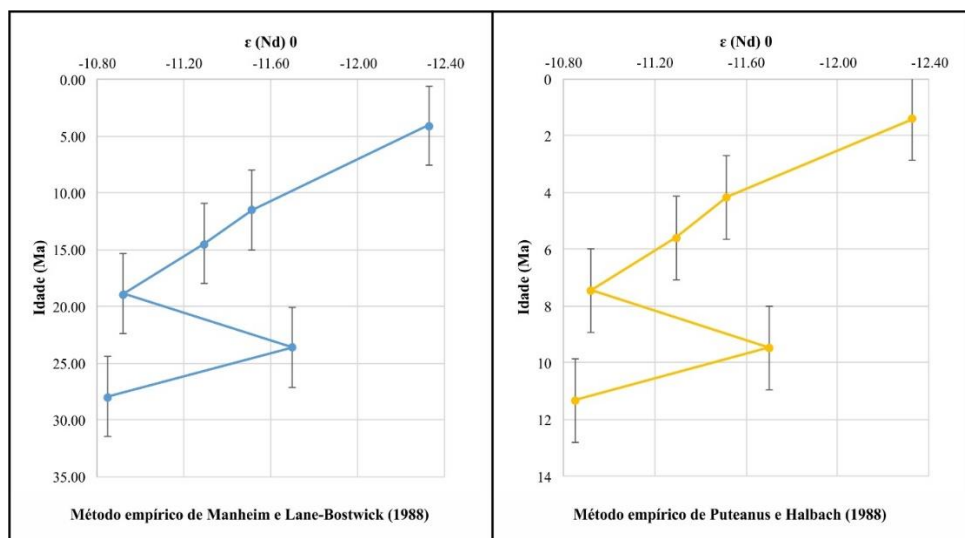


Figura V.5 Projectação dos valores isotópico de Nd recolhidos na amostra D38-008; no mesmo gráfico também estão projectadas as barras de erro associadas a cada valor.

VI. Discussão

Nos capítulos anteriores (IV e V) pretendeu-se caracterizar as crostas de Fe-Mn a nível petrográfico e químico. Para tal, efetuou-se o estudo petrográfico detalhado de cada amostra e realizaram-se diversos mapeamentos químicos em SEM e LA-ICP-MS. As análises pontuais adquiridas pelo LA-ICP-MS também permitiram analisar com maior detalhe as variações composicionais apresentadas pelas crostas em estudo. Neste capítulo pretende-se integrar os resultados descritos nos capítulos anteriores, com o intuito de tentar perceber o porquê de as amostras em estudo estarem enriquecidas em Co. Posteriormente, pretende-se comparar os resultados de variação isotópica de Nd adquiridos na amostra D38-008 com os dados presentes na bibliografia. Por fim, também se pretende fazer uma avaliação preliminar do potencial da área em estudo, baseado no modelo proposto por Hein *et al.* (2009).

VI.1 Crostas enriquecidas em Co

A análise petrográfica das amostras estudadas, associada com os mapeamentos químicos realizados com SEM e LA-ICP-MS, demonstra que estas são essencialmente constituídas por fases micro a nanocristalinas de óxidos de Fe-Mn e quantidades subordinadas de material detrítico. Pontualmente na matriz de óxidos, foram observados pequenos leitos de maior reflectância enriquecidos em Fe e outros de menor reflectância enriquecidos em Ca. Em número reduzido de amostras identificaram-se pequenos níveis detríticos. A nível textural, as crostas apresentam grande diversidade tanto inter- como intra-camada, tornando-se nalguns sectores bastante complexa. As texturas identificadas com maior frequência foram as do tipo botrioidal, colunar e “micronodular”, indicando a preponderância de ambientes com energia intermédia durante a formação/crescimento das crostas (Hein *et al.*, 1992 in Hein *et al.*, 2000).

Embora tenham sido identificadas as mesmas texturas em todas as amostras, com base nos mapeamentos por LA-ICP-MS associado com a petrografia, não foi possível correlacionar as texturas com os enriquecimentos elementares de maior interesse (*e.g.* Co e Ni). Destaca-se o mapeamento por LA-ICP-MS da amostra D6-22 (Figura IV.6), que apresenta uma camada com textura colunar bem desenvolvida onde surgem duas colunas enriquecidas em Mn, Co e Ni que não apresentam continuidade lateral. Esta observação sugere que a formação/crescimento destas duas colunas tenha sido diferente da restante camada. No entanto, Yeo *et al.* (2018) afirmam que a textura colunar se inicia num ponto de nucleação, que progressivamente se desenvolve e ramifica na perpendicular ao substrato rochoso (Figura VI.1). Assim, as duas colunas com maiores enriquecimentos em Co e Ni, observadas na amostra D6-22, podem ser ramificações de uma estrutura em pilar que, por alguma razão, não reconhecida (*e.g.* taxas de crescimento menores, actividade biológica, etc) conduziram ao maior enriquecimento destes elementos nesta estrutura. Por outro lado, pode resultar de uma variação local temporária na crosta que favoreceu a concentrações destes elementos nesta estrutura. Todavia, num conjunto de 11 amostras este aspecto apenas foi observado numa, sugerindo que não haja qualquer relação entre as texturas e a composição química das crostas, no entanto é necessário realizar outro tipo de estudos. Por exemplo, fazer um novo corte na superfície polida, perpendicular ao crescimento da crosta e, posteriormente, novo mapeamento no local com maior enriquecimento em Co e Ni. Se no novo mapeamento o enriquecimento em Co e Ni for semelhante ao anterior, se já não existir ou se estiver associado a outra textura, pode tratar-se de um mecanismo de enriquecimento local que favoreceu o enriquecimento nestes elementos num determinado evento geológico. Se este enriquecimento surgir nas camadas abaixo, pode tratar-se de uma ramificação de uma estrutura colunar como foi descrita por Yeo *et al.* (2018).

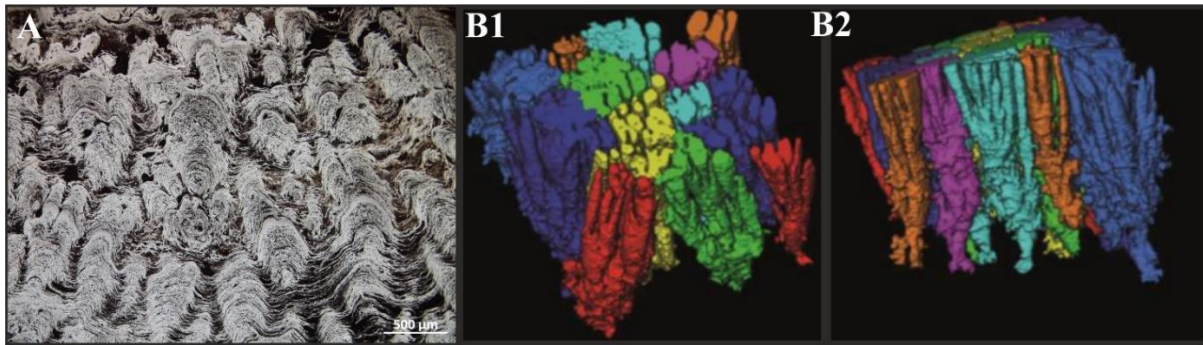


Figura VI.1 A- Fotomicrografia da textura colunar presente na amostra D6-22; B1 e B2- Imagem 3D dos 16 pilares individuais que constituem a crosta 83-21 B, demonstrando a complexidade que estas texturas podem apresentar (imagens retiradas de Yeo *et al.*, 2018).

A composição química das crostas de Fe-Mn é influenciada por diversos factores, em especial pela sua génese (*e.g.* hidrogenética ou hidrogenética-hidrotermal, taxas de crescimento, entre outros) e pelo local onde se formam (*e.g.* profundidade, substrato rochoso, a quantidade de material detrítico, entre outros). Para classificar a génese das crostas recorreu-se a dois diagramas distintos desenvolvidos por Bonatti *et al.* (1972 in Conceição, 2013) e Bau *et al.* (2014). Estes diagramas indicam que as amostras em estudo são hidrogenéticas de mar aberto, excepto as da ZFEA que, no diagrama de Bonatti *et al.* (1972 in Conceição, 2013), se projectam no domínio onde tipicamente se projectam as crostas de ambiente de margem continental e de arcos vulcânicos do oceano Pacífico (Hein *et al.* 2000 e autores aí referidos). O estudo mais detalhado das 11 amostras demonstrou que a maioria é constituída por camadas hidrogenéticas que se formaram num ambiente de margem continental. As crostas de Fe-Mn que se formam em ambientes de margem continental, tendem a apresentar razões de Fe/Mn entre 1 e 3, mais frequentemente entre 1.3 a 1.8, concentrações de Si e Al mais elevadas e empobrecimentos em Co, Ni, Pt, Cu e Ti (Hein *et al.* 2000 e autores aí referidos). As crostas hidrogenéticas de mar aberto apresentam Fe/Mn entre 0.4 a 1.2, mais frequente entre 0.5 a 0.9. A amostra D37-06 b, recolhida no monte Plato, destaca-se por exibir um carácter puramente hidrogenético de mar aberto, com razão Fe/Mn = 0.80 e todas as camadas estão projectadas no campo hidrogenético de mar aberto (Figura VI.2). As amostras D38-02 e D38-008, recolhidas no mesmo monte, também foram consideradas como hidrogenéticas de mar aberto uma vez que são constituídas maioritariamente por camadas hidrogenéticas de mar aberto caracterizadas por razões Fe/Mn variáveis entre 1.14 e 1.17. A amostra D38-003, colhida no mesmo monte, apresenta composição química distinta das restantes por apresentar maiores concentrações de Fe, Si e Cu e empobrecimento em Co e Ni. Esta singularidade advém do carácter misto das camadas que a constituem: hidrogenéticas de mar aberto e hidrogenéticas de margem continental. Por sua vez, as maiores concentrações em Fe, Si e P sugerem maior incorporação de material detrítico, que poderá diluir as concentrações dos metais de maior interesse económico (aspecto também observado por Halbach *et al.*, 2017).

As crostas da ZFEA apresentam as razões Fe/Mn mais elevadas, uma vez que são constituídas por camadas hidrogenéticas de margem continental. Estas amostras têm concentrações de Fe, Si, Al e Ti bastante elevadas, possivelmente reflectindo maior contribuição terrígena proveniente do arquipélago dos Açores, como também foi sugerido por Conceição (2013). As amostras do monte Great Meteor foram consideradas como sendo hidrogenéticas de margem continental, por apresentarem razões de Fe/Mn de 1.55 e 1.66, e serem maioritariamente constituídas por camadas que se formaram num ambiente de margem continental. As crostas do monte Small Hyeres também foram consideradas como crostas hidrogenéticas de margem continental, com razões de Fe/Mn de 1.21 e 1.48 e por serem constituídas por camadas hidrogenéticas de mar aberto e hidrogenéticas de margem continental. Neste monte, destaca-se a amostra D26-004 que apresenta concentrações médias de Co, Ni e Cu equiparáveis com a amostra D37-06 b do monte Plato, embora seja constituída pela mistura de camadas hidrogenéticas de mar aberto e hidrogenéticas de margem continental. A singularidade desta amostra pode dever-se à sua taxa de crescimento ou ao ambiente em que se formou.

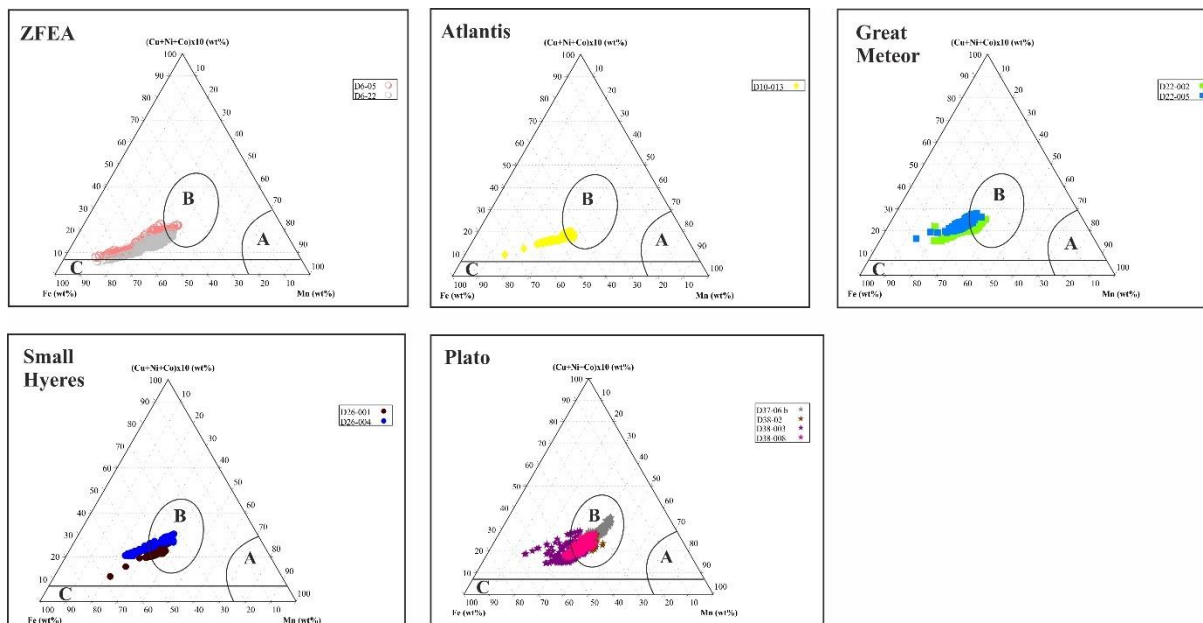


Figura VI.2 Diagrama triangular adaptado de Bonatti et al., (1972 in Conceição, 2013) onde foram projectadas as médias móveis dos 9 perfis definidos na Figura III.2. Em todos os gráficos o campo A define as amostras com origem diagenética, o campo B as amostras com origem hidrográfica e o campo C as amostras com origem hidrotermal.

Para tentar perceber melhor os mecanismos que favorecem a formação de crostas de Fe-Mn no Atlântico NE com quantidades de Co equiparáveis com o oceano Pacífico, compararam-se as concentrações de Fe, Mn, Co e Ni obtidas nos locais em estudo, com alguns locais onde foram recolhidas crostas de Fe-Mn (e.g. Conceição, 2013; Muñón *et al.*, 2013; Marino *et al.*, 2016), identificados na Figura VI.4. Para tal, calcularam-se os valores médios destes elementos presentes em cada local (dados utilizados para o cálculo das médias- anexos 6, tabela IX.11). Importa referir que não foram consideradas amostras fosfatadas.

Considerando, numa primeira análise, os montes em estudo incluindo o monte Irving (montes do lado esquerdo da Figura VI.4), verifica-se que a ZFEA apresenta concentrações anómalas de Fe (30.42 wt%) e de Mn (18.57 wt%). Se se considerar apenas os montes, a concentração de Fe varia entre 25.12 a 27.72 wt%, sugerindo haver um ligeiro aumento para Sul e a concentração de Mn varia entre 22.11 a 29.10 wt%, parecendo haver um ligeiro aumento para Este. As concentrações de Co e Ni na ZFEA e no monte Atlantis são por norma inferiores às concentrações observadas para os restantes montes. Considerando todos os montes presentes no mapa, verifica-se que, por norma, parece haver um aumento progressivo de Fe para Sul e que a concentração média de Fe presente na ZFEA é anómala. Na maioria dos montes a concentração de Mn é baixa, variando entre 11.97 e 18.57 wt%; contudo, nos montes em estudo a concentração de Mn é mais elevada, variando entre 22.11 a 29.10 wt%. O Co na maioria dos montes apresenta concentrações acima da média considerada para o oceano Atlântico (0.36 wt%); contudo, apenas os montes Plato, Small Hyeres e Great Meteor apresentam concentrações superiores à média para o oceano Pacífico (0.67 wt%) (Figura VI.3). Em contraste, a maioria dos montes apresenta concentrações em Ni inferiores à média para o oceano Atlântico (0.26 wt%); porém, os montes Plato, Small Hyeres, Great Meteor e Nameless e a amostra recolhida no Mediterrâneo apresentam concentrações iguais ou superiores. Em suma apenas os montes Small Hyeres, Plato, Great Meteor e Nameless apresentam concentrações de Ni e Co superiores à média do oceano Atlântico, embora o monte Nameless apresente teores de Co próximo da média para o oceano Atlântico. Os montes Small Hyeres, Plato e Great Meteor apresentam concentrações de Co comparáveis com as médias observadas no oceano Pacífico. A Figura VI.3 ilustra de forma mais sucinta os montes que apresentam teores médios de Co e Ni cima dos valores médios para o oceano Atlântico (rectas a preto) e os montes com teores médios de Co acima dos valores médios para o oceano Pacífico (recta a vermelho) (Hein e Koschinsky, 2014).

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

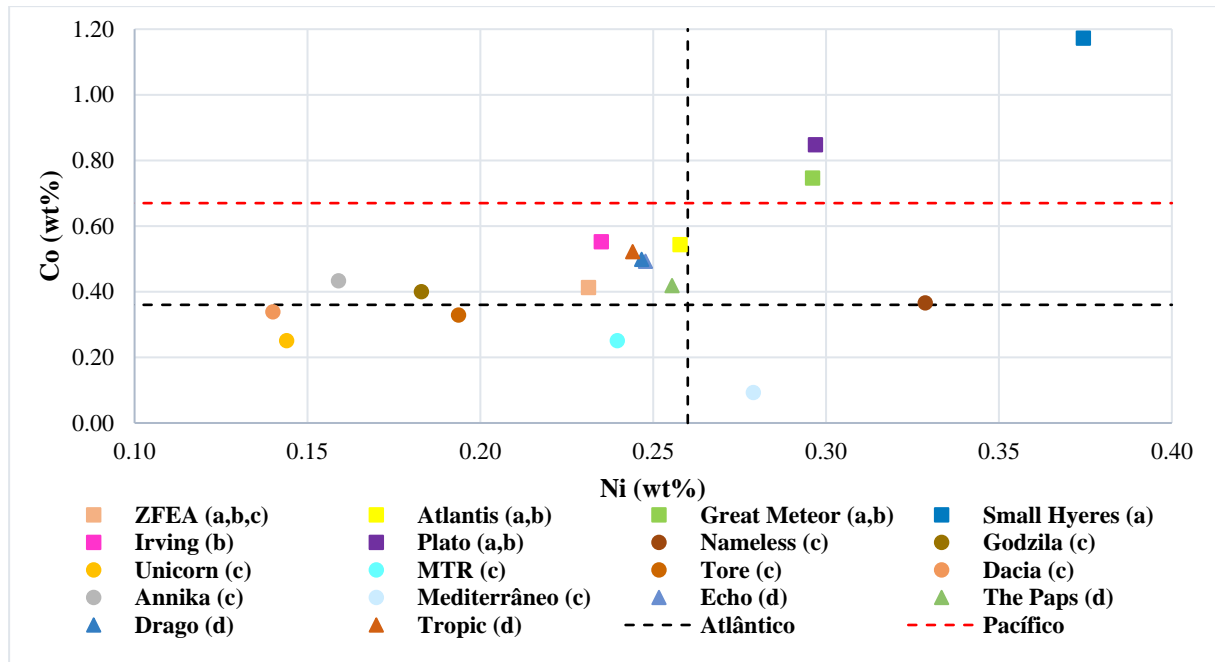


Figura VI.3 Projectão dos teores médios de Co vs Ni em diversos montes do NE Atlântico; a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños *et al.*, 2013; d) Marino *et al.*, 2016; valores médios das rectas a preto e a vermelho de Hein e Koschinsky, 2014.

Mais uma vez, a singularidade dos montes Small Hyeres, Plato, Great Meteor e Nameless pode dever-se a diversos aspectos como por exemplo: 1) génese das crostas; 2) taxas de crescimento; e 3) profundidade de formação das crostas. A projecção de todas as amostras recolhidas nos locais assinalados na Figura VI.4, no gráfico ternário de Bonatti *et al.* (1972 in Conceição, 2013) demonstrou que todas as amostras são hidrogenéticas, contudo a maioria das amostras recolhidas nos montes Small Hyeres, Plato, Great Meteor e Nameless formaram-se em mar aberto, enquanto que a maioria das crostas de Fe-Mn recolhidas nos restantes locais formaram-se num ambiente de margem continental. Nos 4 montes mais enriquecidos foram estudadas 18 amostras, sendo que 5 formaram-se num ambiente de margem continental. Porém, a maioria das amostras (excepto a 3717 recolhida no monte Nameless) apresentam concentrações de Co superiores à média esperada para o oceano Atlântico. Para além disso, a maioria das amostras também apresenta concentrações de Ni superiores à média para o oceano Atlântico. O facto de algumas amostras de crostas hidrogenéticas de mar aberto e hidrogenéticas de ambiente de margem continental apresentarem enriquecimentos em Co e Ni superiores às médias para o oceano Atlântico sugere que as concentrações destes elementos não são influenciadas por estes dois ambientes de formação. No entanto as crostas hidrogenéticas de mar aberto tendencialmente apresentam concentrações de Co mais elevadas do que as de margem continental, como também foi observado por Conrad *et al.* (2016).

Outro aspecto que pode influenciar os teores de Co e de Ni presentes nas crostas é a sua taxa de crescimento. Na Figura VI.5 B1 e B2 estão projectadas as concentrações de Co e de Ni das crostas de Fe-Mn recolhidas nos diversos montes em função das taxas de crescimento calculada a partir do método de Manheim e Lane-Bostwick (1988) (taxa de crescimento dos montes The Paps, Drago, Echo e Tropic retiradas de Marino *et al.* 2016). Analisando os gráficos verifica-se as taxas de crescimento são bastante diversificadas variando entre 0.38 a 8.78 mm/Ma, mas a maioria das amostras apresenta taxas de crescimento entre 1 a 4 mm/Ma. Também se observa clara correlação inversa entre a taxa de crescimento e a concentração de Co, que também pode ser observada no gráfico do Ni. A correlação inversa entre a concentração de Co e a taxa de crescimento também foi observada no estudo da variação composicional apresentada pelas amostras (cap. V.2-Figura VI.1). Halbach *et al.* (1983 in Puteanus e Halbach, 1988; Puteanus e Halbach, 1988) admitem que o fluxo de Co ao longo do crescimento da crosta é constante e, como tal, quanto mais lento for o crescimento da crosta (*e.g.* crostas hidrogenéticas) maior será a quantidade de Co adsorvido pelos colóides de Mn. Assim, o teor de Co terá uma correlação negativa

Capítulo VI. Discussão

com a taxa de crescimento. A profundidade com maiores concentrações nos elementos do grupo do Mn (*e.g.* Co e Ni) posiciona-se logo abaixo da ZOM, onde o conteúdo em Mn é superior ao de Fe.

Por fim, a profundidade de formação das crostas também pode influenciar o seu conteúdo em Co e Ni. Importa realçar que as amostras foram recolhidas por dragagem e como tal, a profundidade de recolha pode não corresponder à sua profundidade de formação. Assim, admitindo que a profundidade de recolha das crostas dos montes anteriormente referidos, coincide com a profundidade a que se formaram, verifica-se que as amostras estudadas se distribuem por larga profundidade que varia entre 1716 a 3010 m, mais concretamente entre 1839 a 2198 m para o monte Nameless, 2072 a 2854 m no monte Great Meteor, 2957 m no monte Small Hyeres e 1716 a 2652 m no monte Plato (Conceição, 2013; Muiños *et al.*, 2013). Comparando a variação de Co e de Ni com o aumento de profundidade (Figura VI.5 A1 e A2), o Co parece ter uma ligeira correlação negativa, embora seja muito ténue. A nível local não parece haver relação entre a profundidade e a variação de Co ou Ni, possivelmente devido ao reduzido número de amostras. Como alternativa para avaliar esta relação, optou-se por ajustar um modelo da regressão linear para um nível de confiança de 95%. Contudo, as amostras em estudo para o Co, apresentam um $r=0.21$ e p value acima de 0.05 (p value=0.14) e para o Ni apresentam um $r=0.22$ e p value acima de 0.05 (p value=0.12), indicando que não existe qualquer relação entre a variação destes elementos e a profundidade. Diversos estudos indicam que as concentrações dos elementos do grupo do Mn (*e.g.* Co) tendem a diminuir com o aumento da profundidade, apresentando maiores concentrações logo abaixo da ZOM, em especial entre os 1000-2500 m (*e.g.* Halbach e Puteanus, 1984; Halbach *et al.*, 2017). Por outro lado, os elementos do grupo do Fe (*e.g.* Cu) apresentam comportamento oposto ao Mn, tendo correlação positiva com o aumento da profundidade (Halbach *et al.*, 2017).

Importa, ainda, referir que com base nos métodos empíricos utilizados para estimar a idades das crostas em estudo, não parece haver qualquer correlação entre a idade das amostras e a sua concentração em Co. No entanto, quando se compara as idades calculadas para as crostas com as idades estimadas para cada monte por Tucholke *et al.*, (1990) verifica-se que, a idade máxima estimada por estes autores para o monte Plato (26 Ma) é inferior à idade das crostas calculada com base no método empírico de Manheim e Lane-Bostwick (1988). Dada a incerteza associada ao método empírico utilizado, é possível que as amostras das crostas possam ser mais recentes, com idades enquadradas na elevada variabilidade associada à estimativa, caso contrário, o monte submarino teria de ser mais antigo do que 39.22 Ma (idade da crosta mais antiga- D37-06 b). Esta constatação poderia igualmente justificar o uso do método de Puteanus uma vez que, consistentemente, produz idades mais recentes. Contudo, esta observação não garante a validade preferencial de nenhum dos métodos.

Em suma, a formação de crostas de Fe-Mn com elevadas concentrações em Co e Ni parece ser influenciada pelo ambiente de formação das crostas e pelas suas taxas de crescimento. Assim, as crostas de Fe-Mn constituídas maioritariamente por camadas hidrogenéticas de mar aberto e com taxas de crescimento lento, tendem a apresentar maiores concentrações de Co e de Ni. Para além disso, ao longo da formação das crostas também podem existir variações locais que podem influenciar a concentração de Co e de Ni. Este último aspecto pode justificar o porquê de crostas recolhidas nos mesmo montes apresentem concentrações de Co e de Ni distintas umas das outras.

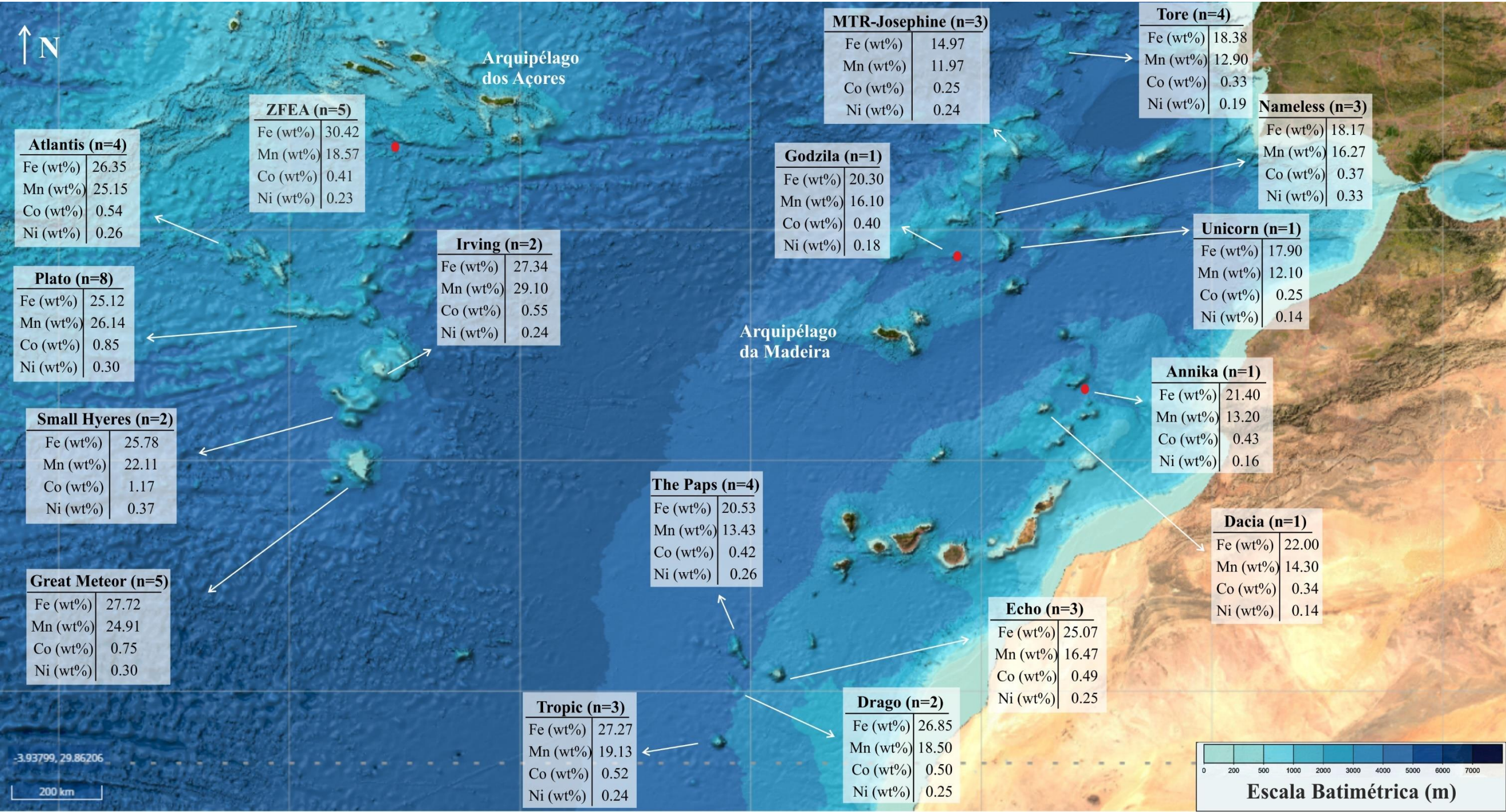


Figura VI.4 Distribuição de montes e bancos no oceano Atlântico onde foram recolhidas crostas de Fe-Mn, bem como os respectivos teores médios de Fe, Mn, Co e Ni; dados utilizados são os valores adquiridos neste trabalho, de Conceição (2013), de Muiños et al., (2013) e de Marino et al., (2016); coordenadas aproximadas: canto superior esq.: 41°45'22''N, 34°58'59''O, canto inferior esq.: 22°25'13''N, 34°58'59''O; canto superior dir.: 41°45'22''N, 3°45'36''O; canto inferior dir.: 22°25'13''N, 3°45'36''O; mapa e coordenadas adaptados de EMODnet, GEBCO bathymetry basemap

Capítulo VI. Discussão

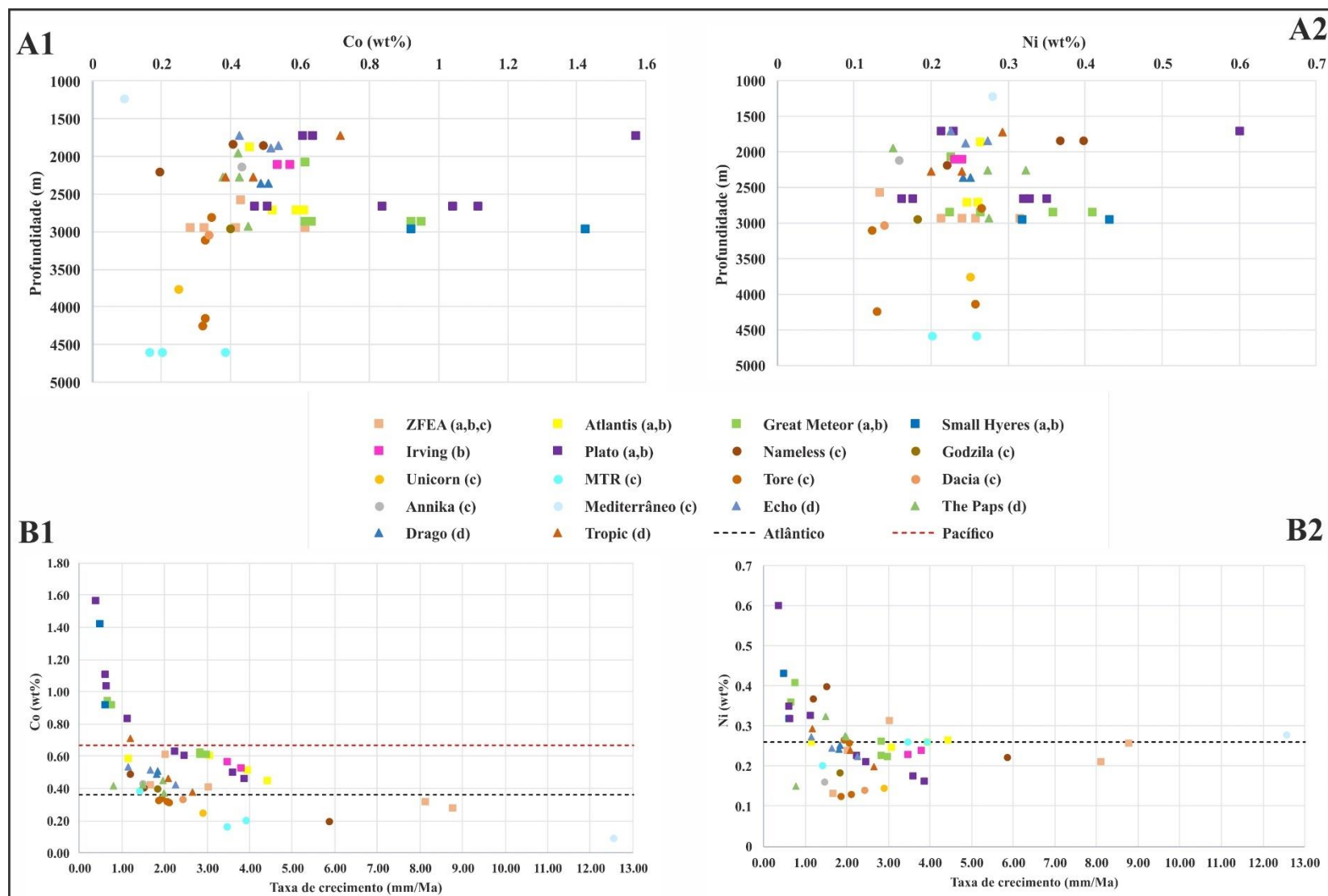


Figura VI.5 Projeção dos teores de Co (wt%) e Ni (wt%) em função da profundidade a que as amostras foram recolhida (A1 e A2); Projeção dos teores de Co (wt%) e de Ni (wt%) em cada amostra vs a taxa de crescimento (B1 e B2); a linha a preto representa a concentração média desse elemento no oceano Atlântico e a linha a vermelho a concentração média desse elemento no oceano Pacífico (Hein e Koschinsky, 2014); a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños et al., 2013; d) Marino et al., 2016.

VI.2 Variações isotópicas de Nd da amostra D38-008

A amostra D38-008 regista a variação das razões isotópicas de Nd das águas profundas do Nordeste Atlântico desde o Oligocénico (27.93 Ma) ou desde o Miocénico (11.33 Ma), dependendo se se considera o método empírico de Manheim e Lane-Bostwick (1988) ou de Puteanus e Halbach (1988), respectivamente. As razões isotópicas de Nd e de Pb normalmente são utilizadas como traçador da circulação oceânica e de *inputs* de meteorização, por apresentarem tempo de residência inferior à homogeneização do oceano (diversos autores em Abouchami *et al.*, 1998; Frank, 2002 in Muiños *et al.*, 2008). As razões isotópicas apenas se modificam pela mistura de diferentes massas de água ou pela adição de fontes externas como *inputs* fluviais ou eólicos, ou hidrotermais no caso do Pb (Frank, 2002 e van de Flierdt *et al.*, 2004 in Muiños *et al.*, 2008). Estudos isotópicos realizados em crostas de Fe-Mn hidrogenéticas do oceano Pacífico e Atlântico, posteriormente associados com a datação das mesmas, demonstram que a razão isotópica de Nd tem variado ao longo do tempo (diversos autores em Abouchami *et al.*, 1998).

Como se pode observar na Figura V.5 as idades calculadas a partir do método empírico de Manheim e Lane-Bostwick (1988) são muito diferentes das que são obtidas através do método empírico de Puteanus e Halbach (1988). Na Figura VI.6 estão projectados os valores das razões isotópicas de Nd para a amostra D38-008 em função da idade calculada a partir dos métodos empíricos referidos anteriormente e o ϵ_{Nd} da amostra 121DK em função da idade calculada a partir dos isótopos de ^{10}Be (Koschinsky *et al.*, 1996 in Abouchami *et al.*, 1998; Abouchami *et al.*, 1998). A amostra 121DK foi recolhida aos 2000 m de profundidade no monte Tropic, no Atlântico NE. Ao comparar as duas amostras, verifica-se que as idades calculadas para a amostra D38-008 com o método de Puteanus e Halbach (1988) são mais semelhantes às idades adquiridas por Koschinsky *et al.*, (1996 in Abouchami *et al.*, 1998) para a 121DK. Para além disso, é possível observar algumas sobreposições entre estes dois perfis. Entre o perfil da 121DK e da D38-008 (Manheim e Lane-Bostwick, 1988) não se observar qualquer sobreposição. Porém importa salientar que apenas se está a ter em consideração uma amostra, pelo que a inclusão de um maior número de amostras, mais representativa da região em causa, pode conduzir a conclusões distintas.

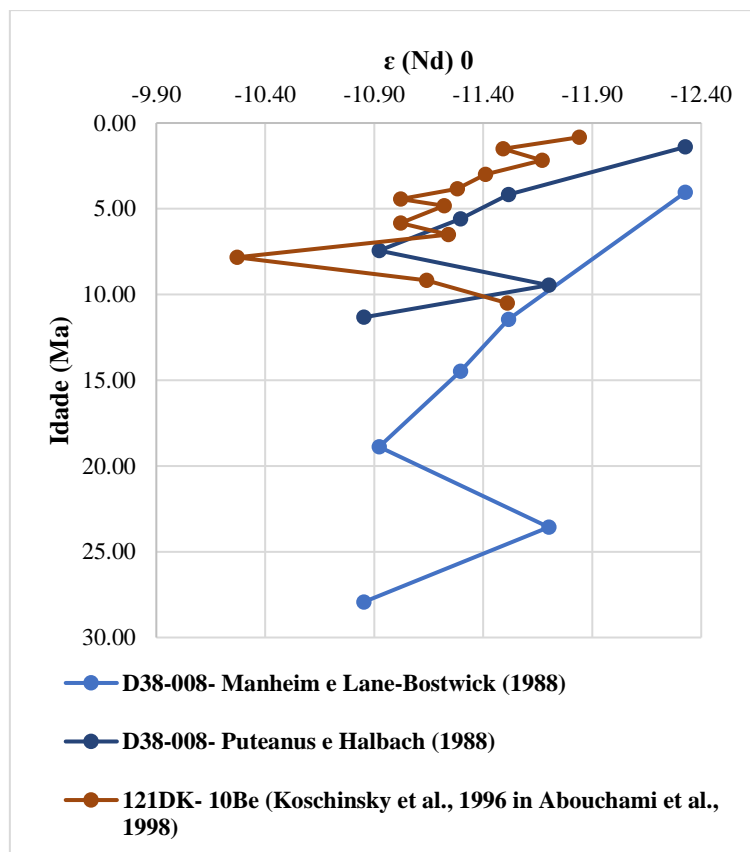


Figura VI.6 Variação isotópica de duas amostras recolhidas no Atlântico NE; D38-008 amostra em estudo do monte Plato e datada com métodos empíricos de Manheim e Lane-Bostwick (1988) e de Puteanus e Halbach (1988); 121DK do monte Tropic datada com isótopo de ^{10}Be de Koschinsky et al., (1996 in Abouchami et al., 1998; Abouchami et al., 1998).

VI.3 Avaliação Preliminar do Potencial da área em estudo

Nesta subsecção pretende-se fazer uma avaliação preliminar do Potencial Económico dos montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato, tendo como base o modelo desenvolvido por Hein *et al.* (2009). Este modelo tem em consideração diversos critérios geomorfológicos (*e.g.* área do monte, topografia, entre outros). Os autores consideram que as áreas mais propícias para futura exploração devem corresponder a montes vulcânicos do Cretácico ou locais com topografia relativamente plana ou de baixa inclinação (max. 20°), como os guyots e planaltos. Devem estar acima dos 2500 m de profundidade, a partir da qual o teor dos elementos de interesse diminui, e ter no mínimo 400 km² de área. Importa ainda referir que a área calculada é ainda retirada uma percentagem devido à cobertura do sedimento (entre 5 a 70%) e para a criação de corredores biológicos, topografia muito acidentada, entre outros (50%). Para além disso os autores consideram que as crostas de Fe-Mn devem ter no mínimo 3 cm de espessura.

Analisando a espessura média das crostas presentes em cada monte, verifica-se que em todos os montes é inferior à espessura mínima considerada no modelo de Hein *et al.* (2009). No entanto, optou-se por aplicar o modelo nos montes acima mencionados. Numa primeira fase calculou-se a área de cada monte acima dos 2000 m de profundidade. Esta área foi calculada a partir do mapa batimétrico do site do *European Atlas of the Seas* (Área do monte). Note-se que o método utilizado não tem em consideração a elevação superficial dos montes. Posteriormente, a área do monte foi reduzida em 60 % assumindo a cobertura sedimentar e novamente em 50% para a criação de “corredores” de biodiversidade, topografia, entre outros. A área final passível de ser explorada em cada monte é: 610 km² para o monte Great Meteor, 644 km² para o monte Small Hyeres e 419 km² para o monte Plato (Tabela VI.1).

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela VI.1 Cálculo da área passível de ser explorada em cada monte; estimativa da área necessária para produção anual 1 milhão de toneladas e o total de área explorada ao fim de 20 anos, admitindo que a densidade média das crostas é 1.95 g/cm³ (Hein *et al.*, 2009).

Monte	Great Meteor	Small Hyeres	Plato
Espessura média (mm)	9.43	6.51	27.74
Área do monte (km ²)	3049.9	3219.5	2455.8
Área efectiva(km ²)	610	644	419.2
Área minerada anual (km ²)	54.35	76.9	18.51
Área minerada ao fim de 20 anos (km ²)	1087	1538	370.2

A partir da espessura média das crostas, e admitindo que têm de 1.95 g/cm³ de densidade média, estimou-se a área mínima que é necessária explorar de modo a satisfazer uma exploração durante 20 anos com produção anual de 1 milhão de toneladas (Tabela VI.1). Comparando a área passível a ser explorada (Área efectiva) com a área necessária para satisfazer uma exploração durante 20 anos, verifica-se que apenas será exequível explorar o monte Plato. A área explorada ao fim de 20 anos no monte Plato é semelhante à área estimada por Hein *et al.* (2009) de 342 km², admitindo as condições de exploração impostas anteriormente. A partir da área efectiva e admitindo que a densidade média das crostas em cada monte é 1.95 g/cm³ estimou-se que no monte Great Meteor existem cerca de 11 milhões de t de crostas, no monte Small Hyeres são cerca de 8 milhões de t e no monte Plato cerca de 22 milhões de t.

Sabendo os teores médios de Co e Ni em cada monte estimaram-se as tonelagens destes metais. De modo a garantir maior representatividade dos locais em estudo, os teores médios de cada local foram calculados com base nos resultados obtidos no capítulo VI.1 e os resultados reportados por Conceição (2013). Os teores médios de cada monte encontram-se na tabela VI.2 e as tonelagens encontram-se na tabela VI.3.

Tabela VI.2 Teores médios de Co e Ni para cada monte. As amostras utilizadas no monte Great Meteor foram: D22-002, D22-005, D22-007*, D22-008* e D23-005*, no monte Small Hyeres: D26-001 e D26-004 e no monte Plato: D37-06 b, D37A-007*, D37A-008*, D38-02, D38-003, D38-004*, D38-007* e D38-008; * valores retirados de Conceição (2013).

Monte	Co (wt%)	Ni (wt%)
Great Meteor (n=5)	0.75	0.3
Small Hyeres (n=2)	1.18	0.38
Plato (n=8)	0.85	0.3

Tabela VI.3 Tonelagens calculadas para cada monte considerando os teores e áreas acima referidos.

Monte	Co (t)	Ni (t)
Great Meteor	8.25×10 ⁴	3.30×10 ⁴
Small Hyeres	9.44×10 ⁴	3.04×10 ⁴
Plato	1.87×10 ⁵	6.60×10 ⁴

Capítulo VI. Discussão

Os teores de Co nestes montes estão acima da média do *N. Pacific Prime Zone* (tabela VI.1) e os teores em Ni estão acima da média para o oceano Atlântico. No total estima-se que nos montes em estudo existam cerca 3.64×10^5 t de Co e 1.29×10^5 t de Ni, observando-se maiores tonelagens no monte Plato.

Embora a exploração destes montes não seja considerada viável pelo modelo de Hein *et al.* (2009), os mesmos apresentam teores de Co e Ni bastante apreciáveis, abrindo a possibilidade de no futuro virem a ser considerados recursos importantes. Importa mencionar que os critérios que definem se a prospecção de determinado local é ou não viável, ainda não foram determinados e dependem do desenvolvimento tecnológico e do valor das *commodities*. Por exemplo, Hein *et al.* (2009) consideraram que as crostas devem ter no mínimo 3 cm de espessura; contudo, no futuro, podem ser desenvolvidas novas tecnologias que permitam a extração de crostas menos espessas e menores quantidades de substrato rochoso. Por outro lado, importa reforçar que a amostragem e representatividade das amostras utilizadas nesta dissertação é bastante reduzida. Campanhas futuras podem eventualmente vir a recolher amostras com maiores espessuras, como as que foram estudadas por Conceição (2013), ou com teores médios de Co e de Ni inferiores.

Como mencionado, estima-se que nos montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato exista um total de 3.64×10^5 t de Co e 1.29×10^5 t de Ni acima dos 2000 m. Para o monte Nameless com um total de 7.1×10^7 t de crostas de Fe-Mn acima dos 2500 m e com teores médios de 0.37 wt% de Co e 0.33 wt% de Ni (Muiños *et al.*, 2013), estima-se que tenha 2.63×10^5 t de Co e 2.34×10^5 t de Ni. Assim, estima-se que no total estes montes contenham 6.00×10^5 t de Co e 3.63×10^5 t de Ni. Nos depósitos terrestres, estima-se que o teor em Co varie entre 0.05 a 0.4% e que existam 25 milhões de t de recursos identificados; o teor de Ni varia entre 0.2 a 8% e que existam 130 milhões de t de recursos identificados de Ni com teores acima de 1% (Bide *et al.*, 2008; Hannis *et al.*, 2009; McRae, 2018; Shedd, 2019). Comparando os depósitos terrestres com os resultados obtidos para estes montes, verifica-se que a maioria das crostas apresentam teores médios de Co acima dos teores de corte para os depósitos terrestre, e os teores médios de Ni são semelhantes aos teores de corte para os depósitos terrestres de baixo teor. Deve salientar-se que, pese embora esta comparação seja comum, os teores não podem efectivamente ser comparáveis dado que o teor de corte em depósitos continentais decorre de factores económicos intrínsecos (à extracção da matéria prima) e extrínsecos (ao mercado). No que respeita pelo menos aos primeiros, esses factores são completamente distintos para os recursos submarinos. Contudo, as tonelagens totais de Co e Ni estimadas para estes montes são muito inferiores às tonelagens dos recursos identificados terrestres, estimados pela USGS. Estes aspectos deverão colocar algum realismo e prudência no potencial aproveitamento futuro destes recursos.

VII. Conclusão

As crostas ferromanganesíferas (crostas de Fe-Mn) hidrogenéticas apresentam concentrações elevadas em diversos metais de interesse como o cobalto e níquel (Co e Ni). Diversos estudos indicam que estes elementos tendem a ser adsorvidos pelos coloides de Mn e, consequentemente quanto maior a quantidade de Mn na crosta de Fe-Mn, maior será o seu conteúdo em Co. Estudos realizados em crostas de Fe-Mn recolhidas nos oceanos Pacífico, Índico e Atlântico indicam que as crostas de Fe-Mn que se formam no oceano Pacífico, estão por norma, mais enriquecidas em Co e Ni do que as que desenvolvidas nos restantes oceanos. Porém, estudos preliminares realizados por Conceição (2013) em crostas de Fe-Mn recolhidas no NE Atlântico, mais concretamente na Zona de Fractura Este dos Açores e nos montes Atlantis, Great Meteor, Plato e Small Hyeres indicam que algumas amostras apresentam concentrações de Co equiparáveis com as médias observadas no oceano Pacífico. Para complementar os estudos realizados pela autora, nesta dissertação realizaram-se estudos petrográficos e geoquímicos de 11 amostras de crostas de Fe-Mn provenientes dos locais acima referidos. Neste trabalho também se pretendia fazer um estudo mineralógico das 11 amostras, contudo uma vez que as amostras foram cedidas sob a forma de superfícies polidas, não foi possível realizar este estudo.

O estudo petrográfico detalhado das 11 amostras demonstrou que as crostas de Fe-Mn são essencialmente constituídas por uma massa de cor cinzenta, não tendo sido possível individualizar os minerais que a constituem. A nível textural predominam as de natureza botrioidal, “micronodular” e colunar. Estas texturas sugerem a preponderância de um ambiente de energia intermédia durante a formação das amostras. Para além disso, foram também identificados possíveis níveis sedimentares, bioclastos e pequenos precipitados ricos em Fe ou em Ca. O estudo geoquímico das amostras sugere que as crostas de Fe-Mn da ZFEA e dos montes Atlantis e Great Meteor apresentam quantidades de Fe superiores às de Mn, e nos montes Small Hyeres e Plato a quantidade de Fe é semelhante à de Mn. A concentração de Co e de Ni em todos os locais é semelhante ou superior à média para o oceano Atlântico (0.36 a 0.26 wt%, respectivamente). Contudo apenas as crostas dos montes Small Hyeres, Great Meteor e Plato têm concentrações de Co equiparáveis às observadas no oceano Pacífico, com concentrações acima da média para este oceano (0.67 wt%). A concentração de Cu no monte Plato é semelhante à média do oceano Atlântico (0.09 wt%) e a ZFEA e o monte Great Meteor têm concentrações semelhantes ou superiores à média para o oceano Pacífico (0.10 wt%). O estudo detalhado da variação composicional entre camadas sugere que, por norma, há enriquecimento de Mn, Co e Ni para topo e um ligeiro empobrecimento de Fe no mesmo sentido.

De acordo com o gráfico de Bau *et al.*, (2014) todas as amostras são hidrogenéticas, corroborado pela anomalia positiva de Ce típica das amostras de origem hidrogenética. A projecção das amostras no gráfico de Bonatti *et al.*, (1972 in Conceição, 2013) e juntamente com as razões Fe/Mn de cada amostra, parecem sugerir que as amostras da ZFEA e do monte Atlantis são constituídas maioritariamente por camadas hidrogenéticas que se formaram num ambiente de margem continental. As amostras dos montes Small Hyeres e Great Meteor também foram consideradas como hidrogenéticas de margem continental, embora sejam constituídas pela mistura de camada hidrogenéticas que se formaram em ambiente de mar aberto e de margem continental. A maioria das amostras do monte Plato apresentam génese hidrogenéticas de mar aberto, excepto a D38-003 é hidrogenética de margem continental. A datação das amostras com base nos métodos empíricos propostos por Puteanus e Halbach (1988) e Manheim e Lane-Bostwick (1988) indicam que as amostras mais recentes foram recolhidas na ZFEA e no monte Atlantis e as mais antigas no monte Plato. A datação mais detalhada das camadas que constituem as amostras, permitiu datar os enriquecimentos observados nos mapeamentos por LA-ICP-MS, no entanto não foi possível encontrar qualquer relação entre eles, possivelmente por se tratarem de pequeno enriquecimentos locais.

A incorporação dos dados de geoquímica recolhidos nesta dissertação com os dados recolhidos por Conceição (2013), Muiños *et al.*, (2013) e Marino *et al.*, (2016) possibilitou definir com maior precisão os montes com concentrações de Co e de Ni mais elevadas. Comparando os montes entre si, observa-se que apenas os montes Great Meteor, Small Hyeres, Plato e Nameless apresentam concentrações de Co e de Ni iguais ou superiores à média para o oceano Atlântico. Embora não tenha sido possível distinguir novos critérios que permitam justificar o porquê de as crostas a Sul do arquipélago dos Açores

Capítulo VIII. Bibliografia

apresentem concentrações de Co e de Ni acima da média para o oceano Atlântico, pensa-se que tal singularidade possa dever-se a: (1) génese das crostas: as amostras constituídas maioritariamente por camadas hidrogenéticas de mar aberto são as que, de forma geral, apresentam maiores teores em Co (as dos montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato) ou (2) taxas de crescimento lentas. Para além disso, o facto de os montes Great Meteor, Plato e Small Hyeres estarem afastados da Crista Média Oceânica e do arquipélago dos Açores também poderá influenciar a composição química das crostas.

No NE Atlântico, os montes com maior potencial para futura exploração seriam os montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato, com concentrações médias de Co a variar entre 0.75 a 1.17 wt% e de Ni entre 0.30 a 0.37 wt%. A avaliação preliminar do potencial destes montes, sugere que haja um total de 3.64×10^5 t de Co e 1.29×10^5 t de Ni acima dos 2000 m. Assim, propõem-se que sejam realizadas novas campanhas de amostragem nos montes Great Meteor, Small Hyeres e Plato com o intuito de recolher novas amostras de crostas de Fe-Mn, de preferência a amostragem deve ser feita *in situ*. A amostragem *in situ* permite avaliar com maior precisão se a profundidade tem alguma influência nas concentrações das crostas de Fe-Mn que se formam nestes montes. Também se propõe a realização de mapas de batimétricos e a recolha de imagens de *back-scatter*, com o intuito de estudar em maior detalhe a batimetria dos montes e de distinguir a áreas com cobertura de sedimento mais espessa. Por fim, deve-se datar as amostras recolhidas com métodos isotópicos com o intuito de tentar inferir a idade mínima dos montes submarinos, uma vez que as crostas que neles e formam são sempre mais recentes do que os montes.

A razão isotópica de Nd ao longo da amostra D38-008, recolhida no monte Plato, representa a variação isotópica da massa de Água Profunda do Atlântico Norte. O estudo desta razão isotópica, sugere que, ao longo do crescimento da crosta de Fe-Mn, o ϵ_{Nd} tem vindo a diminuir, com valores a variar entre -10.85 a -12.33. As idades das variações do ϵ_{Nd} foram calculadas a partir de dois métodos empíricos que, posteriormente, foram comparados com outra amostra de crosta de Fe-Mn datada por ^{10}Be , recolhida no monte Tropic (121DK) (Koschinsky *et al.*, 1996 in Abouchami *et al.*, 1998; Abouchami *et al.*, 1998). Esta comparação sugere que as idades obtidas com o método empírico de Puteanus e Halbach (1988) são mais semelhantes às idades obtidas através da datação isotópica com ^{10}Be , para a crosta recolhida no monte Tropic. Todavia, importa realçar, que esta conclusão baseia-se apenas numa amostra e que o estudo de um conjunto mais alargado de amostras pode conduzir a conclusões diferentes. Por outro lado, a datação da amostra D38-008 através do método isotópico de ^{10}Be pode ser semelhante aos resultados obtidos com o método empírico de Manheim e Lane-Bostwick, a neste caso a amostra seria mais antiga. Assim, num trabalho futuro, propõe-se que a amostra D38-008 seja datada através de datação isotópica (*e.g.* ^{10}Be) com o intuito de determinar com maior precisão a idade da amostra e das variações de ϵ_{Nd} . Para complementar as análises isotópicas de Nd, seria importante estudar os isótopos de Pb. Os isótopos de Pb, por apresentarem curto tempo de residência no oceano (inferior ao de Nd), apresentam padrões de ϵ_{Pb} mais consistentes entre si, podendo ser comparáveis com as variações de ϵ_{Nd} (Frank, 2002). Tal, permitiria enquadrar de forma mais precisa as variações isotópicas observadas na amostra D38-008 num determinado evento geológico e compará-la com outras amostras recolhidas no Atlântico Norte.

VIII. Bibliografia

- Abouchami, W., Galer, S. J. G., Koschinsky, A.; 1998; Pb and Nd isotopes in NE Atlantic Fe–Mn crusts: Proxies for trace metal paleosources and paleocean circulation; *Geochemica et Cosmochimica acta*, Vol. 63, N 10, Elsevier Ltd, pp. 1489-1505
- Albarède, F., Goldstein, S. L.; 1992; World map of Nd isotopes in sea-floor ferromanganese deposits; *Geology*, vol. 20, pp. 761-763
- Akagi, T., Masuda, A.; 1998; A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly; *Geochemical Journal*, Vol. 32, pp. 301-314
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein J., Kuhn, T., Usui, A.; 2014; Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium, *Chemical Geology*, Mezger, K. (Ed.), N° 381, Elsevier, pp. 1-9
- Bide, T., Hetherington, L., Gunn, G., Minks, A.; 2008; Nickel, Definition, mineralogy and deposits, *Commodity Profiles*; British Geological Survey, pp. 24
- Boschen, R. E., Rowden, A. A., Clark, M.R., Gardner, J.P.A.; 2013; Mining of deep-sea seafloor massive sulfides: A review of the deposits, their benthic communities, impacts from mining, regulatory frameworks and management strategies; *Ocean & Coastal Management*, n 84; Elsevier, pp. 54-67
- Burton, K. W., Ling, H., O’Nions, R. K.; 1997; Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic; *Nature*; Vol. 386, pp. 382-385
- Cannat, M., Brias, A., Deplus, C., Escartín, J., Georgen, J., Lin, J., Mercouriev, S., Meyzen, C., Muller, M., Pouliquen, G., Rabain, A., Silva, P.; 1999; Mid-Atlantic Ridge–Azores hotspot interactions: along-axis migration of a hotspot-derived event of enhanced magmatism 10 to 4 Ma ago; *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, Vol. 173, N 3, pp. 257-269
- Clark, M., Smith, S.; 2013; 3.0- Environmental Management Considerations in Deep Sea Minerals: Cobalt-rich Ferromanganese Crusts, a physical, biological, environmental, and technical review. Baker, E. and Beaudoin, Y. (Eds.) Vol. 1C, Secretariat of the Pacific Community, pp. 23-40
- Cherkashov, G.; 2017; Seafloor Massive Sulfide Deposits: Distribution and Prospecting in Deep-Sea Mining, Resource Potential, Technical and Environmental Considerations (*Ed. Sharma, R.*), Chap. 4; Springer, pp. 143-164
- Conceição, P.; 2013; Crostas Ferromanganíferas do Atlântico Central, Tese de Mestrado, Universidade de Évora, pp. 102
- Conrad, T., Hein, J. R., Paytan, A., Clague, D. A.; 2017; Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment; *Ore Geology Reviews*, Elsevier, Vol. 87, pp. 25-40
- (a) Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organization for Applied Scientific Research; 2017; Study on the review of the list of Critical Raw Materials, Critical Raw Materials Factsheets; European Commission, pp. 74-94 e 331-346
- (b) Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organization for Applied Scientific Research; 2017; Study on the review of the list of Critical Raw Materials, Critical Assessments; European Commission, pp. 92
- (c) Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organization for Applied Scientific Research; 2017; Study on the review of the list of Critical Raw Materials, Non-critical Raw Materials Factsheets; European Commission, pp. 292-307
- EMEPC- <https://www.emepc.pt/> consultado no dia 10.4.2019
- Epp, D., Smoot, N. C.; 1989; Distribution of Seamount in the North Atlantic; *Nature*, Vol. 337, pp. 254-257

Capítulo VIII. Bibliografía

European Atlas of The Seas- EMODnet-
https://ec.europa.eu/maritimeaffairs/atlas/maritime_atlas/#lang=EN;p=w; consultado no dia 27.5.2019 e 23.7.2019

Frank, M.; 2002; Radiogenic Isotopes: Tracers of Past Ocean Circulation and Erosional Input; Reviews of Geophysics, 40, pp. 38

Frank, M., O’Nions, R. K., Hein, J. R., Banakar, V. K.; 1999; 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 11/12, Elsevier, pp. 1689–1708

Glasby, G. P.; 2006; 11 Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts; pp. 371-417

GEBCO bathymetry Basemap in EMODnet: <http://portal.emodnet-bathymetry.eu/>, consultado no dia 24.3.2019

Gubbay, S.; 2003; Seamounts of the North-East Atlantic; (*Ed.*) Schmidt, S. F.; OASIS

Halbach, P., Jahn, A., Cherkashov, G.; 2017; Marine Co-Rich Ferromanganese Crust Deposits: Description and Formation, Occurrences and Distribution, Estimated World-wide Resources *in* Deep-Sea Mining, Resource Potential, Technical and Environmental Considerations (*Ed.* Sharma, R.); Chap. 3; Springer, pp. 65-141

Halbach, P., Puteanus, D.; 1984; The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas; *Earth and Planetary Science Letters*, 68; Elsevier, pp. 73-87

Hannis, S., Bide, T., Minks, A.; 2009; Cobalt, Definition, minerology and deposits, Commodity Profiles; British Geological Survey, pp. 19

Hein, J. R.; 2004; Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts: Global Distribution, Composition, Origin and Research Activities; Chap. 5; International Seabed Authority, pp.188-256

Hein, J. R., Conrad, T., Mizell, K., Banakar, V. K., Frey, F. A., Sager, W.; 2016; Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean; *Deep sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, Vol. 110, pp. 1-19

Hein, J. R., Koschinsky, A.; 2014; Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules in *Treatise on Geochemistry* (*Ed.* Holland, H. D. e Turekian K. K.), Chap. 13.11, 2 Ed., Vol. 13, pp. 273-291

Hein, J. R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F. T., Kang, J., Roberts, L.; 2000; Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts in the Pacific, *Handbook of Marine Mineral Deposits* (*Ed.* Cronan, D. S.), Chap. 9; CRC Press, pp. 239-279

Hein, J. R., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T. A.; 2013; Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources; *Ore Geology Review*, 51, Elsevier, pp.1-14

Hein, J. R., Conrad, T. A. Dunham, R. E.; 2009; Seamount Characteristics and Mine-Site Model Applied to Exploration- and Mining-Lease-Block Selection for Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts; *Marine Georesources and Geotechnology*; Taylor & Francis Group, LLC, pp.160-176

Hein, J. R., Yeh, H., Gunn, S. H., Sliter, W. V., Benninger, L. M., Wang, C.; 1993; Two Major Cenozoic episodes of Phosphogenesis Recorded in Equatorial Pacific Seamount Deposits; *Paleoceanography*, Vol. 8, n 2, American Geophysical Union, pp. 293-311

IHO-IOC: Publication B-6 "*Standardisation of Undersea Feature Names*"
https://www.gebco.net/data_and_products/undersea_feature_names/documents/b6esed3.pdf, consultado no dia 26.9.2018

International Seabed Authority (ISA)- <https://www.isa.org.jm/> consultado no dia 15.4.2019

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

- Jones, D., Amon, D., Chapman, A.; 2018; Mining Deep-Ocean Mineral Deposits: What are the Ecological Risks?; *Elements*, Vol. 14, n 5, pp. 325-330
- Josso, P., Pelleter, E., Pourret, O., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Bollinger, C.; 2017; A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements; *Ore Geology Reviews*, Vol. 87, pp. 3-15
- Karstensen, J., Stramma, L., Visbeck, M.; 2008; Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans; *Progress in Oceanography*, Vol. 77, pp. 331-350
- Kennett, J. P.; 1982; *Marine Geology*; Prentice Hall, pp.752
- Klemm, V., Levasseur, S., Frank, M., Hein, J., Halliday, A.; 2005; Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust; *Earth and Planetary Science*; Elsevier, pp. 42-48
- Koschinsky, A., Stascheit, A., Bau, M., Halbach P.; 1997; Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, n 19, Elsevier Science Ltd, pp. 4079-4094
- Koschinsky, A., Van Gerven, M., Halbach, P.; 1995; First Investigations of Massive Ferromanganese Crusts in the NE Atlantic in Comparison with Hydrogenetic Pacific Occurrences; *Marine Georesources and Geotechnology*, Vol.13, Taylor & Francis, pp. 375-391
- Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., Halbach, P.; 1998; Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal–hydrogenetic Fe–Mn crusts from the Central Indian Ridge; *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 163, pp. 207-220
- Kuhn, T., Węgorzewski A., Ruhlemann, C., Vink, A.; 2017; Composition, Formation, and Occurrence of Polymetallic Nodules in Deep-Sea Mining, Resource Potential, Technical and Environmental Considerations (*Ed. Sharma, R.*), Chap. 2; Springer, pp. 23-63
- Luis, J. F., Miranda, J. M., Galdeano, A., Patriat, P., Rossignol, J. C., Victor, L. A. M; 1994; The Azores triple junction evolution since 10 Ma from an aeromagnetic survey of the Mid-Atlantic Ridge; *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, pp. 439-459
- Lusty, P. A. J., Murton, B. J; 2018; Deep-Ocean Mineral Deposits: Metal Resources and Windows into Earth Processes; *Elements*, Vol., 14, pp. 301-306
- Manheim, F., Lane-Bostwick, C.; 1988; Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor; *Nature*, Vol. 335, pp. 59-62
- Marino, E., González, F. J., Somoza, L., Lunar, R., Ortega, L., Vázquez, J. T., Bellido, E.; 2016; Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic); *Ore Geology Reviews*, Elsevier Ltd., pp. 21
- McLennan, S. M.;1989; Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 21, pp. 147-167
- McRae, M. E.; 2018; Nickel; U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries
- Menendez, A., James, R., Shulga, N., Connely, D., Roberts, S.; 2018; Linkages between the Genesis and Resource Potential of Ferromanganese Deposits in the Atlantic, Pacific, and Arctic Oceans; *Minerals*, pp. 31
- Muiños, S. B., Frank, M., Maden, C., Hein, J. R., van de Flierdt, T., Lebreiro, S. M., Gaspar, L., Monteiro, J. H., Halliday, A. N.; 2008; New constraints on the Pb and Nd isotopic evolution of NE Atlantic water masses; *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, An Electronic Journal of The Earth Science, AGU e The Geochemical Society, Vol. 9, n 2, pp. 18

Capítulo VIII. Bibliografía

Muiños, S. B., Hein, J. R., Frank M., Monteiro J. H., Gaspar, L., Conrad, T., Pereira H. G., Abrantes, F.; 2013; Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations; *Marine Georesources & Geotechnology*; Taylor & Francis; 31:1, pp. 40-70

Nautilus Mineral- <http://www.nautilusminerals.com/irm/content/how-it-will-all-work.aspx?RID=433> consultado no dia 5.3.2019

O'Nions R. K., Frank, M., von Blanckenburg, F., Ling, H.-F.; 1998; Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans; *Earth and Planetary Science Letters*, 155, Elsevier, pp. 15-28

Pacheco, J. M., Ferreira, T., Queiroz, G., Wallenstein, N., Coutinho, R., Cruz, J. V., Pimentel, A., Silva, R., Gaspar, J. L., Goulart, C.; 2013; III.8.1. Notas sobre a geologia do arquipélago dos Açores, *Geologia de Portugal- Geologia Meso-cenozóica de Portugal*, Vol. II, pp. 595-690

Petersen, S., Kratschell, A., Augustin, N., Jamieson, J., Hein, J. R., Hannington, M. D.; 2016; News from the seabed- Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources; *Marine Policy*, 70, Elsevier, pp. 175-187

Petersen, S., Lehrmann, B., Murton, B. J.; 2018; Modern Seafloor Hydrothermal Systems; New Perspective on Ancient Ore-Forming Processes; *Elements*, Vol. 14, pp. 307-312

Piepgra, D. J., Wasserburg, G. J.; 1983; Influence of the Mediterranean Outflow on the Isotopic Composition of Neodymium in Waters of the North Atlantic; *Journal of Geophysical Research*, Vol. 88, pp. 5997-6006

Pirajno, F.; 2009; *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*; Springer, pp. 1250

Pitman III, W. C., Talwani, M.; 1972; Sea-Floor Spreading in the North Atlantic; *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 83, pp. 619-646

Pratt, R. M.; 1963; Great Meteor Seamount; *Deep-Sea Research*, Pergamon Press Ltd, Vol. 10, pp. 17-25

Puteanus, D., Halbach, P.; 1988; Correlation of Co Concentration and Growth Rate a Method for Age Determination of Ferromanganese Crusts; *Chemical Geology*, Vol. 69, pp. 73-85

Quevedo-González, L. Á., Mangas, J., Tauler, E., Menéndez, I., Méndez-Ramos, J., Rivera, J.; 2016; Costras de hierro-manganeso en los montes submarinos de Amanay, El Banquete y el Banco de la Concepción (Islas Canarias): depósitos polimetálicos enriquecidos en tierras raras; *IX Congreso Geológico de Espana*, Vol. 16, pp. 287-290

Searle, R.; 1980; Tectonic Pattern of The Azores Spreading Centre and Triple Junction; *Earth and Planetary Science Letters*, 51, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 415-434

Shedd, K. B., 2019; Cobalt; *Mineral Commodity Summaries*; U.S. Geological Survey, pp. 50-51

Smith, S., Heydon, R.; 2013; 4.0- Processes related to the Technical Development of Marine Mining, in *Deep Sea Minerals: Cobalt-rich Ferromanganese Crusts, a physical, biological, environmental, and technical review*. Baker, E. and Beaudoin, Y. (Eds.) Vol. 1C, Secretariat of the Pacific Community, pp. 41-45

Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M. A., Usui, A.; 2007; Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides; *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 71; Elsevier, pp. 984-1008

Tucholke, B. E., Smoot, N. C.; 1990; Evidence for Age and Evolution of Comer Seamounts and Great Meteor Seamount Chain from Multibeam Bathymetry; *Journal of Geophysical Research*, American Geophysical Union, Vol. 95, pp. 1755-17569

Verhoef, J.; 1984; A Geophysical Study of the Atlantis-Meteor Seamount complex, pp. 153

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Von der Heydt, A., Dijkstra, H. A.; 2006; Effect of ocean gateways on the global ocean circulation in the late Oligocene and early Miocene; *Paleoceanography*, Vol. 21, pp. 18

Winter, J.; 2001; *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*; Prentice Hall, pp. 699

Yeo, I., Dobson, K., Josso, P., Pearce, R., Howarth, S., Lusty, P., Bas, T., Murton, B.; 2018; Assessment of the Mineral Resource Potential of Atlantic Ferromanganese Crusts Based on Their Growth History, Microstructure and Texture; *Minerals*, Vol. 8, 327, pp. 19

IX-Anexos

Anexos 1 Valores de Máximos e de Mínimos

Tabela IX. 1- Tabela com valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) de cada elemento para cada local em estudo.

n	EAFZ		Atlantis		Great Meteor		Small Hyeres		Plato			
	2		1		2		2		1		3	
wt%	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Fe	0.53	86.48	5.13	42.45	3.72	99.41	8.16	84.77	0.03	45.59	4.22	114.06
Mn	0.91	35.42	1.3	23.76	0.44	33.99	0.7	38.56	0.03	43.11	1.37	99.14
Si	0.69	35.82	0.56	25.04	0.6	120.09	0.73	34.93	0.21	49.91	0.72	39.11
Al	0.22	7.83	0.25	3.96	0.39	42.14	0.45	7.65	0	8	0.36	8.4
⁴³ Ca	0.54	83.57	0.63	19.33	0.54	23.66	1.2	71.37	0.01	21.63	0.4	25.75
⁴⁴ Ca	0.63	60	0.67	25.56	0.5	32.73	1.12	54.25	0.09	15.19	0.55	49.45
Mg	0.17	6.49	0	2.34	0.33	4.79	0.43	5.5	0	5.32	0.47	5.6
Ti	0.36	10.71	0.19	6.06	0.41	4.65	0.24	5.78	0	2.79	0.28	7.07
P	0.2	5	0.08	2.14	0.19	3.48	0.4	9.34	0.04	7.95	0.18	21.67
Co	0.02	1.51	0.04	1.01	0.03	1.72	0.02	2.31	0	2.82	0.03	3.55
Cu	0.01	7.9	0.02	0.34	0.02	1.87	0.02	1.24	0	0.66	0.01	4.85
Ni	0.02	1.49	0.02	0.45	0.02	0.73	0.02	0.86	0	1.67	0.04	1.45
Sc	4.89	7.62	3.22	3.24	3.49	5.53	5.72	7.27	2.91	6.77	4.99	6.85
	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$
Th	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03
V	0.02	0.37	0.03	0.25	0.01	0.32	0.03	0.36	0.00	0.27	0.02	0.52
La	0.00	0.1	0.00	0.06	0.00	0.21	0.01	0.28	0.00	0.16	0.00	0.14
Ce	0.01	0.53	0.04	0.28	0.01	0.47	0.03	0.47	0.00	0.39	0.01	0.78
Nd	0.00	0.46	0.01	0.05	0.00	0.06	0.01	0.08	0.00	0.09	0.00	0.09
Yb	3.83	8.30	8.49	4.88	2.39	6.02	8.57	8.09	0.00	7.03	4.78	6.14
	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$		$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-2}$

Anexos 2 Matrizes de correlação obtidas para cada local em estudo

Tabela IX.2 Matriz de correlação para a Zona de Fractura Este dos Açores (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	0.099	1																		
Fe/Mn	0.314	-0.692	1																	
Si	-0.080	-0.441	0.364	1																
Al	-0.139	-0.198	0.188	0.409	1															
⁴³ Ca	-0.068	-0.037	-0.032	0.214	-0.119	1														
⁴⁴ Ca	-0.071	-0.038	-0.034	0.210	-0.143	0.878	1													
Mg	-0.086	0.522	-0.360	-0.030	0.454	-0.062	-0.068	1												
Ti	0.592	-0.206	0.416	-0.065	-0.056	-0.215	-0.223	-0.273	1											
P	0.723	0.465	-0.062	-0.156	-0.258	0.111	0.119	0.165	0.226	1										
Co	0.170	0.793	-0.497	-0.325	-0.238	0.068	0.076	0.361	-0.156	0.523	1									
Cu	-0.111	-0.053	-0.012	0.131	0.150	0.018	0.051	0.198	-0.095	-0.132	-0.106	1								
Ni	-0.395	0.497	-0.489	-0.125	0.299	-0.126	-0.135	0.744	-0.358	-0.232	0.200	0.266	1							
Sc	0.674	0.487	-0.085	-0.119	-0.089	0.116	0.116	0.263	0.170	0.862	0.568	-0.118	-0.153	1						
Th	0.109	0.327	-0.196	0.012	-0.487	0.323	0.339	-0.050	-0.169	0.416	0.480	-0.049	-0.130	0.328	1					
V	0.907	0.202	0.158	-0.179	-0.283	-0.029	-0.025	-0.102	0.467	0.791	0.243	-0.146	-0.384	0.691	0.209	1				
La	0.513	0.663	-0.303	-0.345	-0.492	0.098	0.104	0.015	0.193	0.762	0.721	-0.216	-0.195	0.734	0.601	0.595	1			
Ce	0.477	0.566	-0.274	-0.275	-0.509	0.129	0.140	-0.035	0.193	0.678	0.705	-0.179	-0.217	0.653	0.727	0.551	0.936	1		
Nd	0.487	0.581	-0.263	-0.291	-0.458	0.105	0.111	0.014	0.193	0.714	0.637	-0.182	-0.186	0.679	0.590	0.560	0.915	0.873	1	
Yb	0.533	0.706	-0.336	-0.389	-0.330	0.012	0.012	0.130	0.210	0.736	0.706	-0.219	-0.085	0.762	0.357	0.589	0.905	0.814	0.836	1

Tabela IX.3 Matriz de correlação para o monte Atlantis (n=1), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	-0.017	1																		
Fe/Mn	0.214	-0.742	1																	
Si	0.292	-0.313	0.283	1																
Al	-0.087	-0.285	0.148	0.200	1															
⁴³ Ca	0.152	0.228	-0.144	0.076	-0.327	1														
⁴⁴ Ca	0.116	0.123	-0.083	0.316	-0.239	0.728	1													
Mg	0.061	0.297	-0.245	0.067	0.729	-0.091	-0.074	1												
Ti	0.022	-0.365	0.548	0.100	0.523	-0.257	-0.224	0.225	1											
P	0.702	-0.015	0.106	0.450	-0.034	0.222	0.324	0.110	-0.052	1										
Co	0.126	0.810	-0.570	-0.184	-0.399	0.299	0.203	0.155	-0.384	0.112	1									
Cu	0.224	-0.269	0.190	0.304	0.525	-0.054	-0.043	0.383	0.224	0.221	-0.285	1								
Ni	-0.232	0.668	-0.562	-0.173	0.415	-0.066	-0.089	0.729	-0.035	-0.212	0.423	0.100	1							
Sc	0.338	0.051	0.013	0.119	0.697	-0.164	-0.188	0.731	0.411	0.224	-0.084	0.478	0.468	1						
Th	0.271	0.058	0.014	-0.018	-0.781	0.364	0.279	-0.643	-0.434	0.319	0.250	-0.278	-0.589	-0.584	1					
V	0.741	0.165	-0.010	0.128	-0.517	0.304	0.242	-0.247	-0.342	0.684	0.284	-0.059	-0.372	-0.060	0.641	1				
La	0.250	0.608	-0.347	-0.178	-0.850	0.389	0.266	-0.393	-0.469	0.196	0.641	-0.444	-0.093	-0.394	0.709	0.615	1			
Ce	0.307	0.403	-0.273	-0.126	-0.794	0.320	0.203	-0.485	-0.420	0.231	0.494	-0.370	-0.258	-0.386	0.806	0.609	0.861	1		
Nd	0.254	0.562	-0.325	-0.181	-0.820	0.389	0.267	-0.408	-0.429	0.231	0.582	-0.412	-0.145	-0.395	0.755	0.625	0.977	0.869	1	
Yb	0.084	0.821	-0.642	-0.267	-0.160	0.144	0.049	0.331	-0.290	-0.002	0.638	-0.194	0.633	0.231	-0.039	0.175	0.512	0.361	0.488	1

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela IX.4 Matriz de correlação para o monte Great Meteor (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	0.383	1																		
Fe/Mn	0.100	-0.600	1																	
Si	-0.180	-0.425	0.586	1																
Al	-0.065	-0.232	0.492	0.889	1															
⁴³ Ca	0.128	0.200	-0.109	-0.088	-0.076	1														
⁴⁴ Ca	0.115	0.162	-0.097	-0.086	-0.075	0.698	1													
Mg	0.584	0.663	-0.237	-0.162	-0.004	0.223	0.189	1												
Ti	0.557	0.454	-0.058	-0.050	0.090	0.117	0.101	0.531	1											
P	0.682	0.353	-0.109	-0.288	-0.169	0.102	0.092	0.553	0.508	1										
Co	0.170	0.688	-0.533	-0.461	-0.316	0.075	0.061	0.428	0.279	0.315	1									
Cu	0.283	0.070	0.134	0.160	0.090	0.137	0.126	0.239	0.122	0.022	-0.232	1								
Ni	0.254	0.855	-0.567	-0.403	-0.223	0.150	0.114	0.569	0.200	0.290	0.751	-0.044	1							
Sc	0.714	0.445	-0.039	-0.098	0.058	0.171	0.165	0.635	0.414	0.536	0.172	0.237	0.387	1						
Th	0.218	0.180	-0.184	-0.262	-0.209	0.039	0.048	0.123	0.012	0.342	0.227	-0.058	0.216	0.150	1					
V	0.822	0.550	-0.174	-0.354	-0.202	0.122	0.112	0.577	0.567	0.783	0.378	0.112	0.379	0.641	0.281	1				
La	0.224	0.668	-0.508	-0.499	-0.368	0.064	0.042	0.316	0.447	0.390	0.730	-0.263	0.580	0.072	0.219	0.483	1			
Ce	0.554	0.759	-0.462	-0.473	-0.307	0.134	0.127	0.543	0.511	0.547	0.655	-0.006	0.690	0.494	0.445	0.689	0.693	1		
Nd	0.288	0.705	-0.535	-0.539	-0.401	0.078	0.063	0.347	0.421	0.449	0.763	-0.264	0.643	0.197	0.325	0.550	0.928	0.777	1	
Yb	0.348	0.750	-0.535	-0.538	-0.382	0.105	0.089	0.402	0.451	0.451	0.733	-0.186	0.687	0.243	0.250	0.588	0.858	0.815	0.909	1

Tabela IX.5 Matriz de correlação para o monte Small Hyeres (n=2), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	0.113	1																		
Fe/Mn	0.196	-0.486	1																	
Si	0.413	-0.352	0.547	1																
Al	0.407	-0.123	0.307	0.515	1															
⁴³ Ca	0.113	0.098	0.023	0.121	-0.072	1														
⁴⁴ Ca	0.108	0.073	0.057	0.141	-0.078	0.886	1													
Mg	0.524	0.434	-0.050	0.262	0.706	0.087	0.081	1												
Ti	0.610	0.225	0.272	0.455	0.207	0.230	0.241	0.361	1											
P	0.629	0.103	0.402	0.616	0.482	0.268	0.302	0.519	0.781	1										
Co	0.252	0.881	-0.364	-0.192	-0.146	0.166	0.148	0.438	0.460	0.285	1									
Cu	0.508	0.001	0.091	0.394	0.518	0.064	0.059	0.500	0.245	0.353	0.061	1								
Ni	0.088	0.798	-0.340	-0.185	0.337	0.019	-0.008	0.702	0.074	0.159	0.658	0.218	1							
Sc	0.792	0.366	0.071	0.364	0.568	0.161	0.156	0.781	0.667	0.752	0.467	0.495	0.456	1						
Th	0.124	0.221	-0.093	-0.044	-0.498	0.208	0.211	-0.264	0.303	0.172	0.326	-0.179	-0.228	0.014	1					
V	0.797	0.255	-0.066	0.146	-0.041	0.141	0.142	0.257	0.498	0.399	0.399	0.260	-0.025	0.597	0.409	1				
La	0.252	0.659	-0.216	-0.095	-0.377	0.214	0.205	0.080	0.540	0.313	0.717	-0.093	0.253	0.325	0.634	0.471	1			
Ce	0.303	0.660	-0.301	-0.191	-0.414	0.176	0.168	0.074	0.494	0.215	0.752	-0.084	0.219	0.325	0.721	0.590	0.862	1		
Nd	0.315	0.636	-0.136	-0.006	-0.314	0.260	0.257	0.130	0.652	0.451	0.734	-0.061	0.247	0.415	0.668	0.498	0.939	0.876	1	
Yb	0.384	0.817	-0.316	-0.126	0.179	0.097	0.069	0.634	0.431	0.362	0.794	0.199	0.768	0.684	0.126	0.393	0.593	0.620	0.634	1

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela IX.6 Matriz de correlação para o monte Plato (n=4), com base nas médias dos 9 perfis selecionados anteriormente.

	Fe	Mn	Fe/Mn	Si	Al	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	Mg	Ti	P	Co	Cu	Ni	Sc	Th	V	La	Ce	Nd	Yb
Fe	1																			
Mn	-0.129	1																		
Fe/Mn	0.493	-0.573	1																	
Si	0.423	-0.298	0.374	1																
Al	0.167	-0.030	0.241	0.401	1															
⁴³ Ca	-0.040	0.269	-0.176	-0.033	-0.040	1														
⁴⁴ Ca	-0.049	0.274	-0.182	-0.048	-0.035	0.705	1													
Mg	-0.068	0.494	-0.138	0.040	0.676	0.112	0.139	1												
Ti	0.511	-0.342	0.421	0.269	-0.001	-0.014	-0.047	-0.293	1											
P	0.613	-0.183	0.371	0.394	0.292	-0.052	-0.072	-0.048	0.414	1										
Co	-0.290	0.712	-0.451	-0.323	-0.012	0.187	0.219	0.525	-0.315	-0.347	1									
Cu	0.182	-0.069	0.167	0.259	0.213	-0.001	0.005	0.109	0.082	0.125	-0.080	1								
Ni	-0.343	0.730	-0.421	-0.179	0.375	0.152	0.172	0.765	-0.487	-0.282	0.660	0.067	1							
Sc	0.693	-0.269	0.438	0.319	0.299	-0.048	-0.060	-0.083	0.605	0.650	-0.449	0.127	-0.364	1						
Th	0.386	-0.119	0.235	0.214	0.128	-0.072	-0.073	-0.103	0.168	0.415	-0.323	0.088	-0.195	0.359	1					
V	0.010	0.117	-0.066	-0.086	-0.083	0.063	0.070	0.115	0.055	-0.157	0.288	-0.052	0.063	-0.053	-0.876	1				
La	0.245	0.187	-0.155	-0.196	-0.534	0.155	0.128	-0.431	0.432	0.160	-0.031	-0.178	-0.318	0.262	0.101	0.064	1			
Ce	-0.043	0.490	-0.307	-0.224	0.157	0.144	0.176	0.429	0.011	-0.149	0.592	-0.083	0.409	-0.112	-0.151	0.237	0.113	1		
Nd	0.267	0.160	-0.140	-0.182	-0.526	0.142	0.119	-0.418	0.404	0.172	-0.052	-0.185	-0.342	0.279	0.108	0.078	0.965	0.106	1	
Yb	0.191	0.234	-0.179	-0.175	-0.204	0.132	0.131	-0.138	0.335	0.152	0.057	-0.116	-0.063	0.309	0.114	0.017	0.664	0.285	0.675	1

Anexos 3 Análise de Componentes principais por local em estudo

As variâncias de cada componente observadas em cada gráfico são: ZFEA- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 38.30% e pela componente 2 é de 17.71%; Atlantis- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 35.56% e pela componente 2 é de 21.02%; Great Meteor- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 41.59% e pela componente 2 é de 15.39%; Small Hyeres- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 36.48% e pela componente 2 é de 21.61%; Plato- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 26.20% e pela componente 2 é de 18.37%; Geral- a percentagem da variância explicada pela componente 1 é de 23.69% e pela componente 2 é de 18.73%.

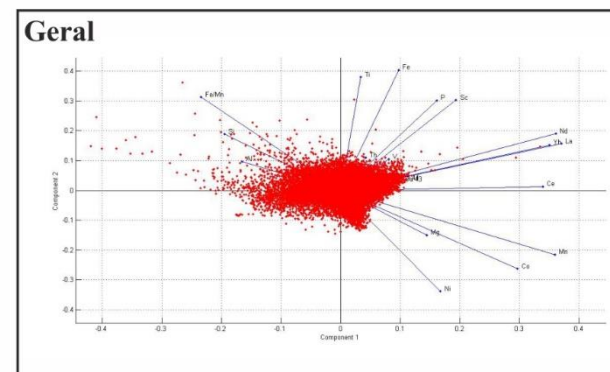
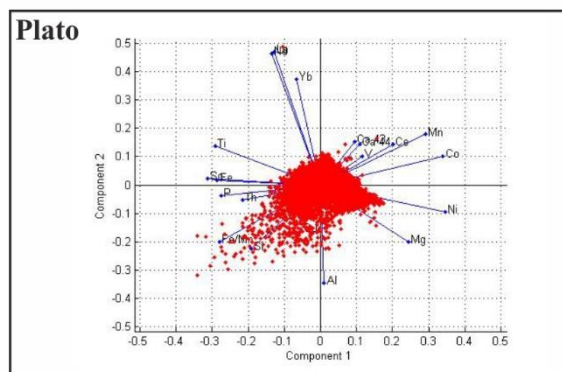
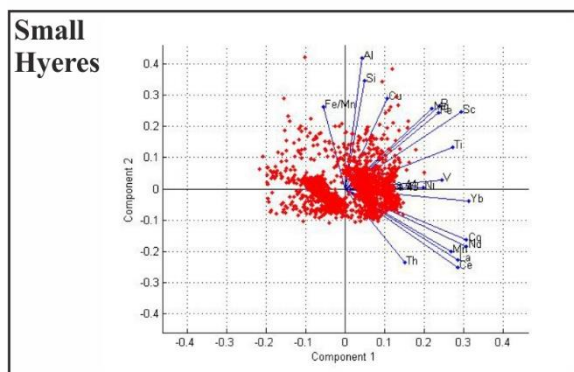
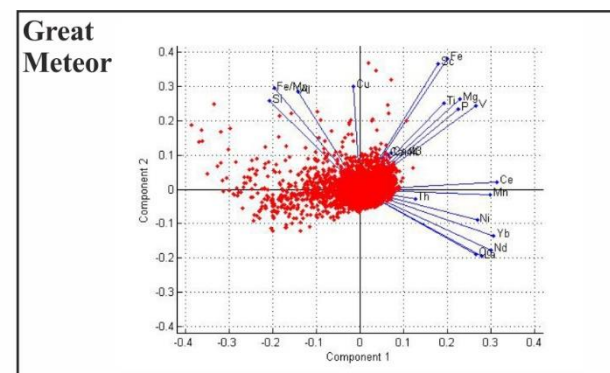
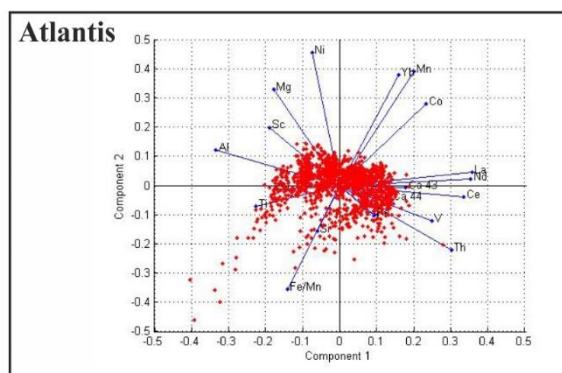
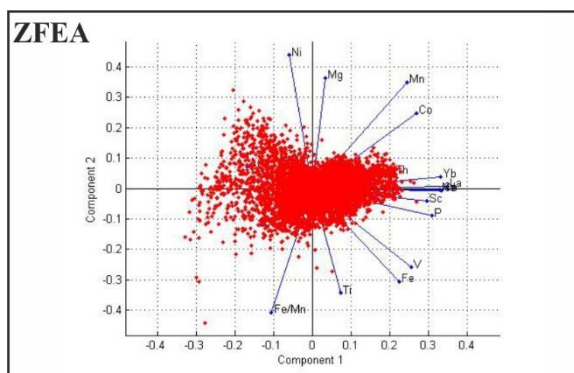


Figura IX 1 Gráfico de análise de componentes principais por local em estudo.

Anexos 4 Condições Analíticas utilizadas na Microsonda Electrónica

Tabela IX.7 Condições analíticas utilizadas nas análises pontuais de Microsonda Electrónica realizadas em cinco amostras de crostas de Fe-Mn.

Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores e Detector	Padrões
P	Ka	PETJ	Apatite
Na	Ka	TAP	Jadeite
S	Ka	PETJ	Stibnite
Ba	La	LIFH	Benitoite
Bi	Ma	PETJ	Bismuth Selenide
Mg	Ka	TAP	Periclase
Pb	Ma	PETJ	Galena
Ce	La	PETJ	Monazite
Ca	Ka	PETJ	Dioside
As	La	TAP	Galium Arsenide
K	Ka	PETJ	Sanidine
V	Ka	LIFH	V
Nd	La	PETJ	REE 6
Al	Ka	TAP	Plagioclase
Sn	La	PETJ	Cassiterite
Cr	Ka	LIFH	Chromium Oxide
Zn	Ka	LIF	Willemite
Si	Ka	PETJ	Olivine
Ti	Ka	PETJ	Rutile
Fe	Ka	LIFH	Haematite
Ta	La	LIF	LiTaO ₃
Zr	La	TAP	Zirconia
Mn	Ka	PETJ	Rhodonite
Ni	Ka	LIFH	Nickel Silicide
Co	Ka	LIF	Skutterudite
Nb	La	TAP	Metallic Nd
La	La	PETJ	Monazite
Cu	Ka	LIFH	Cuprite

Anexo 5 Valores médios das Análises de Microsonda Electrónica e respectivos limites de detecção

Nas amostras D6-22, D26-004, D37-06 b, D38-02 e D38-003 foram realizadas 10 análises pontuais (15 análises na amostra D38-003) ao longo de alguns dos perfis analisados anteriormente por LA-ICP-MS. Estas análises foram realizadas de topo para base das amostras, contudo em algumas amostras não foi possível analisar a primeira camada do topo da amostra e terminar a análise na última camada da amostra devido ao excesso de material detrítico e à dificuldade no polimento da amostra. Para além disso, ainda se excluíram as análises consideradas com má qualidade.

Tabela IX.8 Amostra D6-22: Valores médios dos perfis 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; R1 e R2 correspondem a 6 análises pontuais realizadas nas duas colunas mais enriquecidas em Mn, Co e Ni, sendo que neste caso as análises foram realizadas de base para topo; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).

	Perfil 20	Perfil 25	Perfil 30	Perfil 35	Perfil 40	Perfil 45	Perfil 50	L. D.	R1	R2	L. D
n	9	9	10	10	9	8	9		6	6	
P ₂ O ₅ (wt%)	1.243	1.223	1.175	1.347	1.367	1.225	1.195	0.001	1.117	1.338	0.001
Na ₂ O (wt%)	0.947	0.963	0.826	0.889	0.940	0.870	0.861	0.001	1.196	1.271	0.001
SO ₃ (wt%)	0.645	0.647	0.644	0.595	0.662	0.612	0.572	0.002	0.732	0.871	0.001
BaO (wt%)	0.240	0.268	0.248	0.263	0.209	0.266	0.245	0.010	0.321	0.249	0.004
Bi ₂ O ₃ (wt%)	0.035	0.067	0.099	0.020	0.055	0.102	0.059	0.017	0.059	-	0.028
MgO (wt%)	1.502	1.510	1.379	1.603	1.465	1.629	1.465	0.000	1.847	1.939	0.000
PbO (wt%)	0.201	0.183	0.121	0.189	0.189	0.072	0.173	0.014	0.069	0.149	0.009
Ce ₂ O ₃ (wt%)	0.188	0.185	0.220	0.224	0.209	0.209	0.257	0.016	0.304	0.265	0.007
CaO (wt%)	3.073	3.790	2.722	2.713	3.028	2.556	2.694	0.000	3.242	3.371	0.000
As ₂ O ₅ (wt%)	0.059	0.080	0.064	0.088	0.080	0.101	0.073	0.015	-	0.083	0.083
K ₂ O (wt%)	0.296	0.310	0.326	0.383	0.283	0.423	0.337	0.002	0.365	0.339	0.001
V ₂ O ₃ (wt%)	0.208	0.161	0.201	0.185	0.210	0.190	0.186	0.002	0.161	0.140	0.002
Nd ₂ O ₃ (wt%)	0.023	-	0.031	0.028	0.054	-	0.053	0.010	0.029	0.020	0.010
Al ₂ O ₃ (wt%)	2.142	2.146	2.091	2.521	1.918	2.522	2.177	0.000	2.454	2.476	0.000
SnO ₂ (wt%)	0.036	0.012	0.027	0.022	0.045	0.022	0.026	0.010	-	-	0.146
Cr ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	0.088	0.013	0.044	0.015
ZnO (wt%)	0.163	0.187	0.083	0.127	0.081	0.082	0.182	0.081	0.171	0.134	0.010
SiO ₂ (wt%)	5.097	4.696	5.255	4.988	4.270	5.806	3.765	0.000	3.518	3.210	0.000
TiO ₂ (wt%)	3.972	3.998	4.410	4.120	3.863	3.908	4.414	0.000	4.539	4.294	0.000
FeO (wt%)	33.119	31.674	30.503	34.436	33.833	33.477	33.936	0.000	29.457	27.666	0.000
Ta ₂ O ₅ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	0.258	0.185	0.187	0.079
ZrO ₂ (wt%)	0.158	0.128	0.096	0.103	0.123	0.164	0.132	0.047	0.212	0.166	0.015
MnO (wt%)	16.166	15.498	15.653	16.228	16.804	15.288	15.376	0.000	20.928	22.186	0.000
NiO (wt%)	0.183	0.201	0.175	0.209	0.208	0.208	0.181	0.004	0.284	0.263	0.002
CoO (wt%)	0.518	0.519	0.491	0.474	0.602	0.558	0.536	0.002	0.850	0.890	0.001
Nb ₂ O ₅ (wt%)	0.182	0.176	0.182	0.128	0.193	0.187	0.201	0.006	0.242	0.207	0.002
La ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	0.155	0.038	0.072	0.016
CuO (wt%)	0.066	-	-	0.059	0.061	0.074	-	0.058	0.029	0.017	0.011

Estudo geoquímico e mineralógico das crostas de Fe-Mn no Atlântico Norte

Tabela IX.9 Esquerda: Amostra D26-004: Valores médios dos perfis 2, 9, 16, 23, 30, 37, 44 e 50 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.); Direita: Amostra D37-06 b: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).

D26-004									
	Perfil 2	Perfil 9	Perfil 16	Perfil 23	Perfil 30	Perfil 37	Perfil 44	Perfil 50	L. D.
n	10	10	10	10	10	10	10	10	
P ₂ O ₅ (wt%)	1.205	1.236	1.255	1.233	1.229	1.261	1.182	1.186	0.002
Na ₂ O (wt%)	1.219	1.262	1.307	1.316	1.285	1.300	1.294	1.282	0.001
SO ₃ (wt%)	0.800	0.912	0.937	0.808	0.894	0.905	0.854	0.948	0.002
BaO (wt%)	0.179	0.145	0.178	0.155	0.196	0.160	0.196	0.158	0.040
Bi ₂ O ₃ (wt%)	0.083	-	-	-	-	-	-	-	0.066
MgO (wt%)	2.325	2.346	2.494	2.512	2.481	2.608	2.604	2.668	0.000
PbO (wt%)	0.249	0.223	0.215	0.266	0.229	0.187	0.258	0.169	0.016
Ce ₂ O ₃ (wt%)	0.254	0.270	0.302	0.256	0.292	0.303	0.227	0.317	0.008
CaO (wt%)	3.559	3.252	3.283	3.413	3.486	3.208	3.685	3.326	0.000
As ₂ O ₅ (wt%)	0.068	0.074	0.079	0.066	0.072	0.055	-	0.065	0.050
K ₂ O (wt%)	0.310	0.322	0.293	0.313	0.304	0.336	0.280	0.277	0.002
V ₂ O ₃ (wt%)	0.146	0.154	0.117	0.133	0.131	0.149	0.152	0.133	0.003
Nd ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	0.036	-	-	0.031
Al ₂ O ₃ (wt%)	3.067	3.289	3.366	3.337	3.318	3.586	3.418	3.573	0.000
SnO ₂ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.084
Cr ₂ O ₃ (wt%)	-	0.022	0.019	0.022	0.010	0.015	0.017	0.038	0.010
ZnO (wt%)	0.177	0.098	0.114	0.086	0.068	0.064	0.110	0.138	0.029
SiO ₂ (wt%)	2.875	2.980	2.771	2.862	2.771	3.048	2.629	2.715	0.000
TiO ₂ (wt%)	2.817	2.925	2.813	2.787	2.913	2.778	3.093	2.785	0.000
FeO (wt%)	25.043	24.962	23.596	23.515	24.459	23.031	22.542	23.015	0.000
Ta ₂ O ₅ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.879
ZrO ₂ (wt%)	0.163	0.192	0.196	-	0.173	-	-	-	0.150
MnO (wt%)	21.315	21.424	21.679	21.497	21.272	21.665	21.328	21.730	0.000
NiO (wt%)	0.395	0.354	0.419	0.390	0.337	0.440	0.443	0.384	0.002
CoO (wt%)	1.119	1.216	1.184	1.296	1.376	1.344	1.206	1.414	0.001
Nb ₂ O ₅ (wt%)	0.204	0.216	0.242	0.214	0.192	0.228	0.236	0.228	0.015
La ₂ O ₃ (wt%)	0.069	0.088	0.062	0.051	0.094	0.035	0.037	0.098	0.030
CuO (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.292

D37-06 b									
	Perfil 1	Perfil 7	Perfil 14	Perfil 21	Perfil 28	Perfil 35	Perfil 42	Perfil 49	L. D.
n	10	10	10	10	9	10	10	10	
P ₂ O ₅ (wt%)	1.116	1.204	1.064	1.129	0.969	1.033	1.026	0.926	0.001
Na ₂ O (wt%)	1.077	1.269	1.114	1.063	1.220	1.099	1.105	1.102	0.001
SO ₃ (wt%)	0.971	1.040	0.987	0.832	0.970	0.818	0.862	0.910	0.001
BaO (wt%)	0.166	0.164	0.175	0.268	0.188	0.194	0.228	0.166	0.013
Bi ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.085
MgO (wt%)	2.116	2.289	2.252	2.265	2.245	2.129	2.076	2.087	0.000
PbO (wt%)	0.323	0.333	0.269	0.350	0.172	0.356	0.339	0.288	0.007
Ce ₂ O ₃ (wt%)	0.202	0.262	0.230	0.191	0.271	0.263	0.305	0.206	0.006
CaO (wt%)	3.218	3.596	3.701	3.545	3.566	3.310	3.175	3.309	0.000
As ₂ O ₅ (wt%)	0.079	0.050	0.079	0.079	0.052	0.061	0.091	0.075	0.019
K ₂ O (wt%)	0.337	0.362	0.354	0.342	0.372	0.314	0.318	0.355	0.002
V ₂ O ₃ (wt%)	0.172	0.175	0.154	0.175	0.170	0.160	0.177	0.158	0.002
Nd ₂ O ₃ (wt%)	0.035	0.031	0.033	0.025	0.018	0.030	0.053	-	0.016
Al ₂ O ₃ (wt%)	2.380	2.617	2.249	2.262	2.114	2.075	2.202	2.176	0.001
SnO ₂ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.191
Cr ₂ O ₃ (wt%)	0.012	0.022	-	0.012	0.018	0.008	0.027	0.027	0.010
ZnO (wt%)	0.127	0.062	0.163	0.104	0.167	0.100	0.049	0.088	0.031
SiO ₂ (wt%)	2.995	1.618	1.968	1.812	1.451	1.535	2.064	1.834	0.000
TiO ₂ (wt%)	1.663	1.616	1.611	1.848	1.376	1.719	1.873	1.463	0.000
FeO (wt%)	22.505	21.331	22.342	24.938	21.399	24.132	25.623	20.503	0.000
Ta ₂ O ₅ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.258
ZrO ₂ (wt%)	0.217	0.158	0.160	0.140	0.185	0.122	0.167	0.111	0.034
MnO (wt%)	22.093	26.504	25.542	24.165	27.441	25.146	21.236	24.867	0.000
NiO (wt%)	0.488	0.546	0.466	0.435	0.557	0.455	0.424	0.519	0.005
CoO (wt%)	1.224	1.434	1.246	1.228	1.515	1.436	1.431	1.369	0.001
Nb ₂ O ₅ (wt%)	0.154	0.183	0.211	0.246	0.170	0.224	0.225	0.196	0.003
La ₂ O ₃ (wt%)	0.129	0.078	0.047	0.045	0.039	0.041	0.039	0.037	0.021
CuO (wt%)	0.017	0.053	0.030	0.062	0.035	0.049	0.056	0.050	0.015

Tabela IX.10 Esquerda: Amostra D38-02: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.). Direita: Amostra D38-003: Valores médios dos perfis 1, 7, 14, 21 e 28 obtidos com análises pontuais de microsonda electrónica; – valor abaixo do limite de detecção (L.D.).

D38-02									
	Perfil 1	Perfil 7	Perfil 14	Perfil 21	Perfil 28	Perfil 35	Perfil 42	Perfil 49	L. D.
n	10	10	9	10	10	10	9	10	
P ₂ O ₅ (wt%)	1.133	1.186	1.034	1.123	0.954	1.108	1.107	1.023	0.001
Na ₂ O (wt%)	1.454	1.500	1.319	1.300	1.478	0.986	1.410	1.430	0.001
SO ₃ (wt%)	0.829	0.779	0.810	0.735	0.791	0.659	0.749	0.797	0.002
BaO (wt%)	0.212	0.235	0.105	0.184	0.159	0.223	0.255	0.207	0.040
Bi ₂ O ₃ (wt%)	0.072	0.039	0.048	0.036	0.037	0.035	0.055	0.091	0.010
MgO (wt%)	1.812	1.744	1.632	1.661	1.798	1.396	1.733	1.653	0.000
PbO (wt%)	0.195	0.321	0.193	0.213	0.164	0.220	0.223	0.214	0.013
Ce ₂ O ₃ (wt%)	0.232	0.228	0.207	0.240	0.236	0.270	0.250	0.229	0.007
CaO (wt%)	3.665	3.535	3.601	4.104	3.732	2.711	3.674	3.913	0.000
As ₂ O ₅ (wt%)	0.051	0.086	0.058	0.096	0.052	0.061	0.058	0.069	0.016
K ₂ O (wt%)	0.357	0.346	0.386	0.366	0.356	0.290	0.349	0.354	0.002
V ₂ O ₃ (wt%)	0.160	0.177	0.172	0.161	0.149	0.148	0.141	0.141	0.005
Nd ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	-	0.052	-	0.052
Al ₂ O ₃ (wt%)	1.796	1.989	1.529	1.845	1.685	1.586	1.767	1.597	0.000
SnO ₂ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.173
Cr ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.082
ZnO (wt%)	0.137	0.076	0.113	0.162	0.104	0.122	0.093	0.139	0.053
SiO ₂ (wt%)	2.742	3.427	2.801	2.965	2.487	2.745	2.469	2.303	0.000
TiO ₂ (wt%)	3.012	3.061	2.848	3.127	3.031	3.181	3.120	2.746	0.000
FeO (wt%)	28.519	29.852	25.906	26.665	25.755	29.418	26.721	24.317	0.000
Ta ₂ O ₅ (wt%)	0.085	0.109	0.065	0.221	0.103	0.079	0.099	0.068	0.028
ZrO ₂ (wt%)	0.202	0.136	0.150	0.153	0.177	0.124	0.213	0.217	0.010
MnO (wt%)	21.950	21.569	22.155	21.528	24.449	17.313	23.540	24.128	0.000
NiO (wt%)	0.366	0.292	0.388	0.320	0.377	0.252	0.392	0.395	0.002
CoO (wt%)	1.156	1.120	1.162	1.157	1.286	0.984	1.162	1.171	0.001
Nb ₂ O ₅ (wt%)	0.183	0.226	0.172	0.193	0.199	0.114	0.166	0.177	0.007
La ₂ O ₃ (wt%)	0.108	0.035	0.051	0.082	0.070	0.065	0.055	0.046	0.015
CuO (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.153

D38-003						
	Perfil 1	Perfil 7	Perfil 14	Perfil 21	Perfil 28	L. D.
n	15	14	14	13	12	
P ₂ O ₅ (wt%)	1.007	0.941	1.206	1.053	1.044	0.002
Na ₂ O (wt%)	0.803	0.724	0.757	0.728	0.895	0.003
SO ₃ (wt%)	0.542	0.524	0.598	0.563	0.691	0.002
BaO (wt%)	0.239	0.242	0.242	0.204	0.230	0.007
Bi ₂ O ₃ (wt%)	0.055	0.083	0.071	0.051	0.030	0.029
MgO (wt%)	1.432	1.515	1.654	1.323	1.504	0.000
PbO (wt%)	0.167	0.156	0.107	0.168	0.177	0.054
Ce ₂ O ₃ (wt%)	0.223	0.197	0.166	0.225	0.201	0.006
CaO (wt%)	2.708	2.626	2.782	2.404	2.994	0.000
As ₂ O ₅ (wt%)	0.080	0.072	0.070	0.063	-	0.065
K ₂ O (wt%)	0.499	0.461	0.357	0.308	0.458	0.002
V ₂ O ₃ (wt%)	0.177	0.182	0.183	0.187	0.136	0.005
Nd ₂ O ₃ (wt%)	-	-	-	-	-	0.444
Al ₂ O ₃ (wt%)	1.848	2.018	2.071	1.560	1.816	0.000
SnO ₂ (wt%)	0.031	0.037	0.061	0.047	0.059	0.010
Cr ₂ O ₃ (wt%)	-	0.025	-	-	0.026	0.021
ZnO (wt%)	0.057	0.135	0.134	0.090	0.090	0.023
SiO ₂ (wt%)	2.799	3.499	2.560	2.728	2.762	0.000
TiO ₂ (wt%)	2.602	2.509	2.482	2.642	2.336	0.000
FeO (wt%)	29.014	27.899	30.725	32.497	27.662	0.000
Ta ₂ O ₅ (wt%)	0.099	0.178	0.120	0.105	0.135	0.010
ZrO ₂ (wt%)	0.108	0.140	0.121	0.164	0.144	0.046
MnO (wt%)	18.622	17.127	18.970	17.543	21.709	0.000
NiO (wt%)	0.261	0.289	0.298	0.246	0.343	0.004
CoO (wt%)	0.808	0.762	0.834	0.677	0.854	0.001
Nb ₂ O ₅ (wt%)	0.178	0.161	0.188	0.184	0.182	0.003
La ₂ O ₃ (wt%)	0.051	0.052	0.047	0.073	0.083	0.010
CuO (wt%)	0.075	0.063	0.055	0.070	0.063	0.035

Anexo 6 Valores médios de Fe, Mn, Co e Ni dos diversos montes e bancos do sector NE do Atlântico

Tabela IX.11 Valores médios de Fe, Mn, Co e Ni de diversos montes e bancos do NE Atlântico; a) valores adquiridos neste trabalho; b) Conceição, 2013; c) Muiños et al., 2013; d) Marino et al., 2016.

	Fe (wt%)	Mn (wt%)	Co (wt%)	Ni (wt%)
ZFEA (n=5) (a,b,c)	30.42	18.57	0.41	0.23
Atlantis (n=4) (a,b)	26.35	25.15	0.54	0.26
Great Meteor (n=5) (a,b)	27.72	24.91	0.75	0.30
Small Hyeres (n=2) (a)	25.78	22.11	1.17	0.37
Irving (n=2) (b)	27.34	29.10	0.55	0.24
Plato (n=8) (a,b)	25.12	26.14	0.85	0.30
Nameless (n=3) (c)	18.17	16.27	0.37	0.33
Godzilla (n=1) (c)	20.30	16.10	0.40	0.18
Unicorn (n=1) (c)	17.90	12.10	0.25	0.14
MTR (n=3) (c)	14.97	11.97	0.25	0.24
Tore (n=4) (c)	18.38	12.90	0.33	0.19
Dacia (n=1) (c)	22.00	14.30	0.34	0.14
Annika (n=1) (c)	21.40	13.20	0.43	0.16
Mediterranean (n=1) (c)	12.50	14.20	0.09	0.28
Echo (n=3) (d)	25.07	16.47	0.49	0.25
The Paps (n=4) (d)	20.53	13.43	0.42	0.26
Drago (n=2) (d)	26.85	18.50	0.50	0.25
Tropic (n=3) (d)	27.27	19.13	0.52	0.24